

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TENT COOPERATION TRE: Y

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 03 November 2000 (03.11.00)	Applicant's or agent's file reference 0050/050721
International application No. PCT/EP00/02660	Priority date (day/month/year) 29 March 1999 (29.03.99)
International filing date (day/month/year) 25 March 2000 (25.03.00)	
Applicant MAAS, Heiko et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
21 September 2000 (21.09.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Colombettes
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

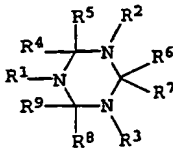
Authorized officer

Zakaria EL KHODARY

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07F 11/00, C07C 29/16, 2/32, B01J 31/18		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/58319
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	5. Oktober 2000 (05.10.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02660 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. März 2000 (25.03.00) (30) Prioritätsdaten: 09/277,823 29. März 1999 (29.03.99) US 199 22 048.4 14. Mai 1999 (14.05.99) DE 199 43 544.8 / 11. September 1999 (11.09.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAAS, Heiko [DE/DE]; An- ton-Bruckner-Strasse 10, D-67105 Schifferstadt (DE). MI- HAN, Shahram [IR/DE]; Rossinistrasse 12, D-67061 Lud- wigshafen (DE). KÖHN, Randolph [DE/GB]; 254 Bloomfield Road, Bath BA2 2AZ (GB). SEIFERT, Guido [DE/DE]; Strasse des 17. Juni 135, D-10623 Berlin (DE). TROPSCH, Jürgen [DE/DE]; Im oberen Berg 81, D-67354 Römerberg (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen. <div style="font-size: 2em; font-family: cursive;">0050/50421</div> <div style="font-size: 2em; font-family: cursive;">100302</div>	
(54) Title: OLIGOMERISATION CATALYST (54) Bezeichnung: OLIGOMERISIERUNGSKATALYSATOR			
<div style="text-align: center;">  <div style="margin-left: 20px;">(1)</div> </div>			
(57) Abstract The invention relates to an oligomerisation catalyst for olefins obtained from a) a chromium compound CrX ₃ and the quantity which is at least equimolar in relation to the chromium compound CrX ₃ , a ligand L or a finished chromium complex CrX ₃ L, wherein the groups X independently of each other represent abstractable counter-ions and L represents a 1,3,5-triazacyclohexane of formula (I), wherein the groups R ¹ to R ⁹ independently of each other represent: hydrogen, si-organic or optionally substituted c-organic groups containing 1 to 30 c-atoms, whereby two geminal or vicinal radicals R ¹ to R ⁹ can also be bonded to a five or six-membered ring and b) at least one activating additive. The invention also relates to a method for producing oligomers of olefins by using these catalysts, to the oligomers obtained therefrom and to the oxo-alcohols obtained from said oligomers.			
(57) Zusammenfassung Oligomerisierungskatalysator für Olefine, erhältlich aus a) einer Chromverbindung CrX ₃ und der mindestens äquimolaren Menge, bezogen auf die Chromverbindung CrX ₃ , eines Liganden L oder einem fertigen Chromkomplex CrX ₃ L, in denen die Gruppen X unabhängig voneinander für abstrahierbare Gegenionen stehen und L für ein 1,3,5-Triazacyclohexan der Formel (I) steht, in welcher die Gruppen R ¹ bis R ⁹ unabhängig voneinander folgende Bedeutungen haben: Wasserstoff oder Si-organische oder gegebenenfalls substituierte C-organische Gruppen mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei zwei geminale oder vicinale Reste R ¹ bis R ⁹ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und b) mindestens einem aktivierenden Zusatzstoff sowie ein Verfahren zur Herstellung von Oligomeren von Olefinen unter Verwendung dieser Katalysatoren, die so erhältlichen Oligomere und die aus diesen Oligomeren erhältlichen Oxoalkohole.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss der PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Oligomerisierungskatalysator

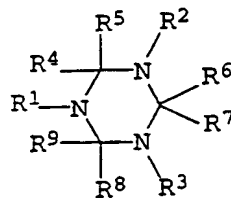
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Oligomerisierungskatalysator für Olefine, erhältlich aus

- a) einer Chromverbindung CrX_3 und der mindestens äquimolaren Menge, bezogen auf die Chromverbindung CrX_3 , eines Liganden L oder einem fertigen Chromkomplex CrX_3L , in denen die Gruppen X unabhängig voneinander für abstrahierbare Gegenionen stehen und L für ein 1,3,5-Triazacyclohexan der Formel I steht

15



I

- in welcher die Gruppen R^1 bis R^9 unabhängig voneinander folgende Bedeutungen haben: Wasserstoff oder Si-organische oder gegebenenfalls substituierte C-organische Gruppen mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei zwei geminale oder vicinale Reste R^1 bis R^9 auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

25

- b) mindestens einem aktivierenden Zusatzstoff.

- Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Oligomeren von Olefinen unter Verwendung der neuen Katalysatoren, die so erhältlichen Oligomere und die aus diesen Oligomeren erhältlichen Oxoalkohole.

- Olefinoligomere mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen haben große wirtschaftliche Bedeutung als Copolymere für Kunststoffe (z.B. 1-Hexen) bzw. als Vorprodukte für Oxoalkohole (z.B. 1-Hexen sowie die Decene und Tetradecene), wobei letztere wiederum Bestandteil von Tensiden und Weichmachern für Kunststoffe sind. Im Produktverbund der chemischen Industrie sind damit die Oligomerisierungsverfahren ein zentraler Schritt von den großtechnischen Olefinströmen, die etwa den Steamcrackern entstammen, zu Produkten des täglichen Bedarfs.

- Die Verwendung von Katalysatoren, welche Verbindungen des Chrom, Amine und Aluminiumverbindungen enthalten, bei der Oligomerisierung von α -Olefinen ist allgemein bekannt:

45

Gemäß der EP-A 780 353 lassen sich Olefine in Gegenwart einer Chromquelle, einer Pyrrol-enthaltenden Verbindung und einem Metallalkyl oligomerisieren, insbesondere trimerisieren. Die Vorbereitung des Katalysators geht jedoch mit einem Verlust an aktiven Bestandteilen einher.

Aus der DE-A 196 07 888 ist ein Oligomerisierungskatalysator für α -Olefine bekannt, der neben einer Chromverbindung und einer Aluminiumverbindung noch mindestens eine Stickstoff enthaltende Verbindung, die ein Pyrrol sein kann, enthält. Auch hier ist die Katalysatorvorbereitung entsprechend der EP-A 780 353 verlustreich.

Die EP-A 537 609 lehrt ein Verfahren, bei dem Ethylen in Gegenwart eines Chromkomplexes mit einem koordinierenden Polydentatliganden und einem Aluminoxan zu einem Gemisch von α -Olefinen mit einem erhöhten Anteil an 1-Hexen umgesetzt wird. Wegen der niedrigen Katalysatoraktivität bei gleichzeitig niedriger Trimerselektivität ist jedoch die Wirtschaftlichkeit des beschriebenen Verfahrens unbefriedigend.

Auf dem 215. ACS National Meeting, 29. März - 2. April 1998 in Dallas, Texas, wurde über Versuche zur selektiven Trimerisierung von Ethylen zu 1-Hexen mit einem N,N,N-Trioctyl-triazacyclohexan-Chromkomplex und Methylalumoxan berichtet. Jedoch ist der Katalysator nur mäßig aktiv und er führt noch zu erheblichen Mengen an polymeren Produkten, was für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens von Nachteil ist.

Der vorliegenden Erfindung lagen daher kostengünstiger erhältliche und beständige Katalysatoren mit verbesserter Aktivität und Selektivität bezüglich niedermolekularen Oligomeren von Olefinen als Aufgabe zugrunde.

Demgemäß wurden die eingangs erwähnten Oligomerisierungskatalysatoren gefunden.

Des Weiteren wurden ein Verfahren zur Herstellung von Oligomeren von Olefinen unter Verwendung der neuen Katalysatoren, die so erhältlichen Oligomere, und die aus diesen Oligomeren erhältlichen Oxoalkohole gefunden.

Mit den erfindungsgemäßen Oligomerisierungskatalysatoren lassen sich Oligomere von Olefinen mit hohen Ausbeuten und mit einem geringen Anteil an Nebenprodukten, deren Molmasse M_w größer ist als 500, gewinnen. Insbesondere zeichnet sich der Katalysator durch

eine hohe Selektivität hinsichtlich der Trimerisierung von α -Olefinen und vor allem von Ethen, aus.

Triazacyclohexan und seine Derivate, die sich durch unterschiedliche Substitutionsmuster an den Ringatomen unterscheiden, sind seit langem bekannt und werden technisch vielseitig verwendet, da sie zumeist aus gut verfügbaren Ausgangsprodukten in einfacher und kostengünstiger Weise herstellbar sind. So werden Triazacyclohexan-Derivate beispielsweise bei der Entschwefelung von Kerosin eingesetzt. Die Verwendung von Triazacyclohexan und seiner Derivate als Liganden bei der Herstellung metallorganischer Komplexe ist jedoch kaum verbreitet. Nur vereinzelt werden in der metallorganischen Literatur Komplexe mit diesen Liganden beschrieben, so beispielsweise in J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1997), 1363-1368; Z. Naturforsch., Teil B50 (1995), 1038-1043; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33 (1994), 1877-1878; J. Organomet. Chem. 501 (1995), 303-307; Chem. Ber. 129 (1996), 25-27; J. Organomet. Chem. 520 (1996), 121-129; Inorg. Chem. 36 (1997), 6064-6069; Chem. Ber. 129 (1996), 1327-1333.

Durch die Variation der Substituenten am 1,3,5-Triazacyclohexanring lassen sich die Eigenschaften des erfindungsgemäßen Katalysators beeinflussen. So läßt sich die Katalysatoraktivität durch Substituenten, insbesondere an den Stickstoffatomen, normalerweise steigern. Durch die Anzahl und Geometrie der Substituenten läßt sich weiterhin die Zugänglichkeit des Zentralatoms für die umzusetzenden α -Olefine steuern und damit auch die Selektivität der Umsetzung bezüglich verschiedener Ausgangs-Olefine. Die chemische Struktur der Substituenten R^1 bis R^9 kann daher in weiten Bereichen variiert werden, um einen für die jeweilige Umsetzung maßgeschneiderten Katalysator zu erhalten.

Als gegebenenfalls substituierte C-organische Gruppen am 1,3,5-Triazacyclohexanring kommen beispielsweise in Betracht:

- 35 - C_1 - bis C_{18} -Alkyl, vorzugsweise C_1 - bis C_{12} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, N,N-Dimethylaminoethyl, n-Propyl, i-Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, 2-Ethylhexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, 1,1-Dimethyldodecyl,
- 40 - 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_1 - bis C_{10} -Arylgruppe als Substituent tragen kann wie Cyclopentyl und Cyclohexyl,
- 45 - C_6 - bis C_{15} -Aryl wie Phenyl, o-Tolyl, p-Tolyl, m-Tolyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl oder

- C₆- bis C₁₅-Arylalkyl, vorzugsweise C₆- bis C₈-Arylalkyl wie Benzyl und (1-Phenyl)ethyl.

Als Si-organische Gruppen kommen beispielsweise in Betracht:

- 5 Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen in gleichen oder verschiedenen Alkylresten, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen.

- Substituenten in den C-organische Gruppen oder Si-organische Gruppen am 1,3,5-Triazacyclohexanring können insbesondere Alkyl-
- 10 gruppen mit Donorgruppen sein. Die Donorgruppe kann neutral oder anionisch sein und ein Heteroatom der Gruppen 15-16 des Periodensystems (nach IUPAC Vorschlag 1985) enthalten oder ein Carbanion sein. Ist sie neutral so kann sie koordinativ an das Chrom gebunden sein. Bevorzugt ist sie an das Chrom koordiniert. Ist der Do-
 - 15 nor formal anionisch so ist er kovalent an das Metallzentrum gebunden. Die Bindungen können intra- oder intermolekular sein, bevorzugt sind sie intramolekular. Bevorzugt sind neutrale Donoren mit Sauerstoff- und/oder Stickstoffatomen, die freie Elektronenpaare aufweisen, wobei die Sauerstoff- und/oder Stickstoffatome
 - 20 auch in eine Alkylkette eingefügt sein können.

- Bevorzugt sind 1,3,5-Triazacyclohexanliganden, in denen die Gruppen R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₆- bis C₈-
- 25 Arylalkyl stehen, insbesondere gegebenenfalls substituiertes C₁- bis C₁₂-Alkyl oder C₆- bis C₈-Arylalkyl wie Methyl, Ethyl, N,N-Dimethylaminoethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Octyl, Dodecyl, 1,1-Dimethyldodecyl, (1-Phenyl)ethyl.

- 30 Im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet man besonders bevorzugt 1,3,5-Triazacyclohexanliganden, in denen die Gruppen R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl und insbesondere Wasserstoff oder Methyl stehen.

- 35 Bevorzugte 1,3,5-Triazacyclohexane sind 1,3,5-Tri-tert.-butyl-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tris-[(1-phenyl)ethyl]-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tris-[(1,1-dimethyl)dodecyl]-1,3,5-triazacyclohexan und 1,3-Di-n-dodecyl-5-[2-(N,N-Dimethylamino)ethyl]-1,3,5-triazacy-
- 40 clohexan sowie besonders bevorzugt 1,3,5-Tri-n-octyl-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tri-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tribenzyl-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tris-(2-ethylhexyl)-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tris-(2-n-propylheptyl)-1,3,5-triazacyclohexan.

Die 1,3,5-Triazacyclohexane der allgemeinen Formel I, in denen die Gruppen R^4 bis R^9 für Wasserstoff stehen und die Gruppen R^1 bis R^3 gleich sind, lassen sich in an sich bekannter Weise herstellen, beispielsweise durch Umsetzung primärer Amine vom Typ R^1NH_2 mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd. Entsprechend sind die 1,3,5-Triazacyclohexane, welche jeweils eine Methylgruppe und ein Wasserstoffatom an den Kohlenstoffatomen des Rings tragen, über Acetaldehyd zugänglich.

Auch die 1,3,5-Triazacyclohexane der allgemeinen Formel I, in denen mindestens einer der Reste R^1 , R^2 oder R^3 von den übrigen dieser Reste unterschiedlich ist, können in an sich bekannter Weise hergestellt werden (vgl. etwa Beilstein, "Handbook of Organic Chemistry", 4th Ed., Vth Suppl. Series, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 26 (1986) 3 ff. u. die dort zitierten Referate; R = Octyl: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 329 (1993), 1941-1958; J. Prakt. Chem. 327 (1985), 739-748; EP-A 620 266; DE-A 24 31 862; DE-A 41 00 856; Pharmazie 30 (1975), 699-706). Beispielfhaft seien hier einige der bekannten Herstellverfahren kurz skizziert:

20

1) Die Umsetzung eines Gemisches aus zwei primären Aminen (R^1NH_2 und R^2NH_2) mit Formaldehyd (als wäßrige Lösung oder Paraformaldehyd) führt einem Gemisch verschiedener Produkte, die wie folgt getrennt werden können:

25

a) Destillation bei ausreichend kleinen R^1 und R^2 .

30

b) Durchführung der Reaktion mit einem großen Überschuß an dem Amin R^1NH_2 , wenn das symmetrische Reaktionsprodukt abdestillierbar ist. Nach Destillation verbleibt dann das unsymmetrische Produkt.

35

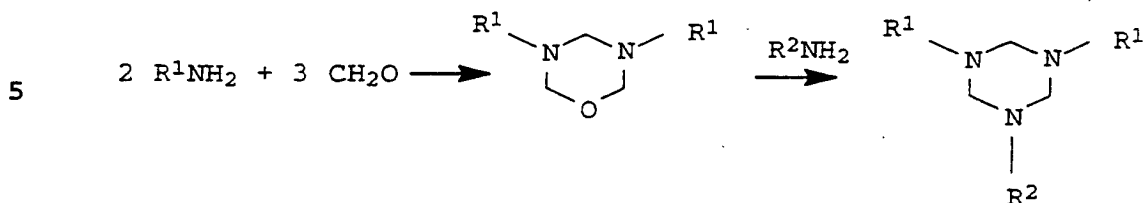
c) Selektive Kristallisation eines Produktes.

d) Komplexierung des Gemisches der 1,3,5-Triazacyclohexane mit der Chromverbindung, etwa $CrCl_3$, und Trennung der so erhaltenen Chrom-Komplexe etwa durch Säulenchromatographie.

40

2) Umsetzung eines Amins R^1NH_2 mit einem Überschuß an Formaldehyd zu einem Gemisch aus symmetrisch substituiertem 1,3,5-Triazacyclohexan und dem entsprechenden 1-Oxa-3,5-diazacyclohexan: In einem zweiten Schritt wird das 1-Oxa-3,5-diazacyclohexan mit einem Amin R^2NH_2 (ggf. unter Säurekatalyse) umgesetzt, wobei der Ringsauerstoff gegen eine Gruppe R^2N ausgetauscht wird.

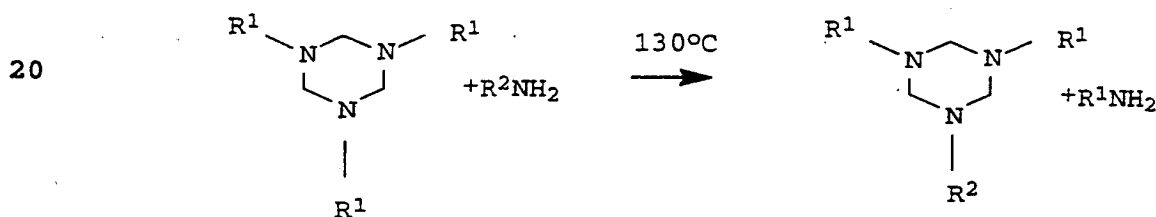
45



10

Die Trennung des Produktgemischs kann wie unter 1) erfolgen.

- 3) Umsetzung eines symmetrischen 1,3,5-Triazacyclohexans mit kleinem R^1 (Methyl oder Ethyl) bei ca. 130°C mit einem Amin R^2NH_2 . Bei dieser Temperatur entweicht R^1NH_2 und ein Gemisch der unsymmetrischen 1,3,5-Triazacyclohexane wird gebildet.



25

Die Trennung kann wie unter 1) erfolgen.

- 4) Umsetzung zweier verschiedener symmetrischer 1,3,5-Triazacyclohexane miteinander, wobei Substituentenaustausch eintritt. Die Produkte können wie unter 1) getrennt werden.

Als Gruppen X in den Chromverbindungen CrX_3 oder den Chromkomplexen CrX_3L eignen sich jegliche in der metallorganischen Chemie zu diesem Zweck geeignete abstrahierbare Gegenionen, insbesondere

- Halogen wie Fluor, Brom, Jod und vor allem Chlor,
- Tosylat, Triflat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, Tetraphenylborat,
- 40 - C_1 - bis C_{10} -Carboxy, vor allem 2-Ethylhexanoat,
- Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, i-Propyl, Phenyl Benzyl,
- sperrige nichtkoordinierende Anionen wie $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$.

45

Die Gruppen X wählt man insbesondere so aus, dass die sie enthaltenden Chromverbindungen CrX_3 bzw. Chromkomplexe CrX_3L eine gute Löslichkeit im jeweils verwendeten Lösungsmittel haben.

- 5 Man verwendet als Ausgangsstoffe für die Chromverbindungen CrX_3 und die Chromkomplexe CrX_3L etwa Chromhalogenide wie CrCl_3 , CrBr_3 , $\text{Cr}(\text{Triflat})_3$, Cr-(III)-Alkoxyate wie das 2-Ethylhexanoat sowie Komplexe dieser Chromverbindungen mit schwach gebundenen neutralen Komplexliganden, die durch das 1,3,5-Triazacyclohexan und gegebenenfalls durch den fünfgliedrige aromatische N-Hetereocyclus verdrängt werden können, z.B. Etherkomplexe wie $\text{CrCl}_3(\text{Tetrahydrofuran})_3$, $\text{CrCl}_3(\text{Dioxan})_3$, Esterkomplexe wie $\text{CrCl}_3(\text{n-Butylacetat})$, $\text{CrCl}_3(\text{Ethylacetat})$, Alkoholkomplexe wie $\text{CrCl}_3(\text{i-Propanol})_3$, $\text{CrCl}_3(2\text{-Ethylhexanol})_3$, Aminkomplexe wie $\text{CrCl}_3(\text{Pyridin})_3$,
10 $\text{CrCl}_3(\text{i-Propylamin})_2$, oder Nitrilkomplexe wie $\text{CrCl}_3(\text{Acetonitril})_3$ ·Acetonitril.

- In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen Oligomerisierungskatalysatoren zum Einsatz, welche
20 man unter Verwendung von zuvor eigens hergestellten und isolierten Chromkomplexen CrX_3L hergestellt hat.

- Die Chromkomplexe CrX_3L sind im übrigen nach dem Fachmann bekannten Methoden oder analog zu diesen erhältlich (vgl. etwa W. A.
25 Herrmann, A. Salzer: „Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry“, Vol. 1 - Literature, Laboratory Techniques, and Common Starting Materials, Thieme Verlag, Stuttgart, 1996).

- Bei der Herstellung der Chromkomplexe CrX_3L in situ geht man in
30 der Regel so vor, dass man die Chromverbindung CrX_3 im Reaktionsmedium löst oder suspendiert und das 1,3,5-Triazacyclohexan wahlweise in Substanz oder in gelöster Form zugibt.

- Im erfindungsgemäßen Oligomerisierungsverfahren ist die Verwendung von Chromkomplexen CrX_3L bevorzugt, in denen X und L die folgenden Bedeutungen haben:

- X unabhängig voneinander: Halogen, Tosylat, Triflat, Alkyl
40 L 1,3,5-Triazacyclohexane der Formel I, in denen die Gruppen R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl und insbesondere Wasserstoff oder Methyl stehen und in denen R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, N,N-Dimethylaminoethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Octyl, Dodecyl, 1,1-Dimethyldodecyl
45 oder (1-Phenyl)ethyl stehen.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Chromkomplexen CrX_3L , in denen X und L die folgenden Bedeutungen haben:

X unabhängig voneinander: Chlor, Tosylat

5

L 1,3,5-Triazacyclohexane der Formel I, in denen die Gruppen R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen und in denen R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, N,N-Dimethylaminoethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Octyl, Dodecyl, 1,1-Dimethyldodecyl oder (1-Phenyl)ethyl stehen.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt sich der aktivierende Zusatzstoff zusammen aus einem gegebenenfalls substituierten fünfgliedrigen aromatischen N-Heterocyclus und mindestens einem Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können.

20 Geeignete fünfgliedrige aromatische N-Heterocyclusen sind solche mit 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 1 oder 2 Stickstoffatomen im fünfgliedrigen aromatischen Ring. Die fünfgliedrigen aromatischen N-Heterocyclusen können an den Ringkohlenstoffatomen durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen wie Alkylgruppen, vorzugsweise Methyl und/oder Ethyl, substituiert sein oder zwei benachbarte Kohlenstoffatome des fünfgliedrigen aromatischen N-Heterocyclus können zusammen einem ankondensierten aromatischen carbocyclischen System angehören, wobei das aromatische carbocyclische System seinerseits inerte Gruppen tragen kann. Beispiele für derartige N-Heterocyclusen sind die Grundkörper und die substituierten Vertreter der Pyrrole, Pyrazole, Imidazole, Triazole und Tetra-
30 zole wie Pyrrol, 2,5-Dimethylpyrrol, Indol, Carbazol, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol. Vorzugsweise setzt man Pyrrole und insbesondere alkylsubstituierte Pyrrole, vor allem 2,5-Dimethylpyrrol, ein.
35

Als Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, kommen Aluminiumalkyle der Formeln AlR_3 , AlR_2Hal , AlRHal_2 , $\text{AlR}_2\text{OR}'$, $\text{AlRHalOR}'$ und $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Hal}_3$ und deren Gemische in Betracht, in denen R und R' unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder eine geradekettige oder verzweigte C_3 - bis C_8 -Alkylgruppe stehen und in denen Hal für Fluor, Brom, Iod und vor allem Chlor steht, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-iso-propylaluminium, Tributylaluminium, Diethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumbromid, Diethylaluminiummethoxid, Diethylaluminiumphenoxid, Ethylaluminiummethoxichlorid. Vorzugsweise werden Aluminiumalkyle

45

vom Typ AlR_3 und $AlRHal_2$ eingesetzt, wobei Triethylaluminium oder ein Gemisch von Triethylaluminium und Ethylaluminiumdichlorid besonders bevorzugt sind.

5 Alternativ zu Aluminiumalkylen, deren Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sind, können auch Gemische aus den entsprechenden Aluminiumalkylen und geeigneten Cokatalysatoren eingesetzt werden, aus denen sich im Reaktor in situ die gewünschten gemischten Aluminiumverbindungen bilden.

10

Als Cokatalysatoren eignen sich Alkylhalogenide, Alkylsiliciumhalogenide und lewissaure Metallhalogenide, vorzugsweise n-Butylchlorid, n-Butyliodid, Trimethylsilylchlorid, Trimethylsilylbromid, Zinntetrachlorid, Germaniumchlorid und vor allem n-Butyl-

15 bromid.

In dem System aus Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, und Cokatalysator liegen die beiden Komponenten im molaren Verhältnis 1 : 3
20 bis 30 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 15 : 1 vor.

Im erfindungsgemäßen Verfahren liegt die Menge der Chromverbindung CrX_3 bzw. des Chromkomplexes CrX_3L normalerweise im Bereich von 1×10^{-7} bis 1, vorzugsweise von 1×10^{-6} bis 0,1 und insbesondere von 1×10^{-5} bis 0,01 mol pro kg der Reaktionsmischung.
25

Die Menge des fünfgliedrigen aromatischen N-Heterocyclus liegt normalerweise im Bereich von 1×10^{-8} bis 100, vorzugsweise von 1×10^{-7} bis 1 und insbesondere von 1×10^{-5} bis 0,05 mol pro kg der
30 Reaktionsmischung.

Die Menge des Aluminiumalkyls, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, liegt normalerweise im Bereich von 1×10^{-8} bis 500, vorzugsweise von 1×10^{-7} bis 10 und insbesondere von 5×10^{-5} bis 0,5 mol pro kg der
35 Reaktionsmischung.

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist das Molverhältnis der Komponenten (a), (b) und (c) 1 : 0,1-100 : 0,1-500, vorzugsweise 1 :
40 0,1-10 : 1-100 und insbesondere 1 : 1-5 : 5-50.

Ganz besonders bevorzugt ist ein Katalysator, der aus (a) [(1,3,5-Tri-n-octyl-1,3,5-triazacyclohexan) $CrCl_3$] oder [(1,3,5-Tribenzyl-1,3,5-triazacyclohexan) $CrCl_3$], (b) 2,5-Dimethyl-
45 pyrrol und (c) Triethylaluminium und Ethylaluminiumdichlorid besteht, wobei diese Komponenten im molaren Verhältnis 1 : 0,1-10 : 0,1-100 und vorzugsweise 1 : 1-5 : 5-50 stehen. Das molare Ver-

hältnis von Triethylaluminium und Ethylaluminiumdichlorid in Komponente (c) beträgt hierbei 1-50:1, vorzugsweise 3-20:1.

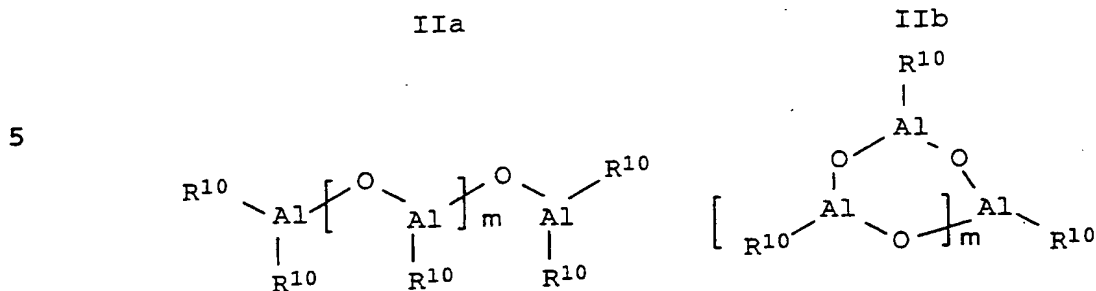
Die Oligomerisierung wird vorzugsweise in einem Lösungsmittel 5 durchgeführt. Als Lösungsmittel für die Oligomerisierung können geradkettige, verzweigte oder alicyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen wie Butan, Pentan, 3-Methylpentan, Hexan, Heptan, 2-Methylhexan, Octan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, 2,2,4-Trimethylpentan, Decalin, geradkettige oder 10 verzweigte halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlorethan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Mesitylen, Tetralin und die unter den Reaktionsbedingungen flüssigen oligomeren Reaktionsprodukte wie 1-Hexen selbst eingesetzt werden. Diese Lösungsmittel können entweder einzeln oder 15 als Gemisch verwendet werden.

Bevorzugte Oligomerisierungskatalysatoren gemäß der Erfindung sind weiterhin solche, die als aktivierenden Zusatzstoff ein Alkylalumoxan enthalten.

20

Dabei sind solche Liganden L ganz besonders bevorzugt, in denen die Gruppen R^1 , R^2 und R^3 teilweise oder ganz und unabhängig voneinander für eine Gruppe stehen, welche in der β -Position oder in einer vom N-Atom des 1,3,5-Triazacyclohexanrings noch weiter entfernteren Position einen über ein Kohlenstoffatom gebundenen Substituenten, insbesondere eine Alkyl-, Aryl- oder Silylgruppe 25 trägt. Besonders bevorzugt steht dieser Substituent in der β -Position. Weiterhin besonders bevorzugt handelt es sich bei diesem Substituenten um ein β -alkylsubstituiertes Alkyl, vor allem 30 2-Ethylhexyl oder 2-n-Propylheptyl. Unter diesen Liganden L sind noch wiederum ganz besonders jene bevorzugt, in denen die Gruppen R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 für Wasserstoff stehen.

Geeignete Alkylalumoxane sind beispielsweise bekannt aus der DE-A 35 30 07 725, wobei ihre Strukturen weitgehend unaufgeklärt sind. Es handelt sich um Produkte der vorsichtigen partiellen Hydrolyse von Aluminiumalkylen (vgl. DE-A 30 07 725). Diese Produkte liegen offenbar nicht rein vor, sondern als Gemische von offenkettigen und cyclischen Strukturen des Typs II a und IIb, die miteinander 40 vermutlich im dynamischen Gleichgewicht stehen.



10

In den Formeln IIa und IIb sind die Gruppen R¹⁰ gleich oder verschieden und stehen unabhängig voneinander für C₁-C₁₂-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, i-Amyl, n-Hexyl, i-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, i-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, i-Amyl, n-Hexyl, i-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt ist Methyl. m ist eine ganze Zahl von 0 bis 40, bevorzugt von 0 bis 25 und besonders bevorzugt von 0 bis 22.

25 In der Literatur werden auch käfigartige Strukturen für Alumoxane diskutiert (vgl. Organometallics 1996, 15, Seiten 2213-26; Macromol. Symp. 1995, 97, Seiten 15-25).

Ihre Wirksamkeit als aktivierender Zusatzstoff im Sinne der vor-
30 liegenden Erfindung erfüllen die Alkylalumoxane unabhängig von
ihrer strukturellen Beschaffenheit.

Die verwendete Menge des aktivierenden Alkylalumoxans ist abhängig von dessen Natur. Das Verhältnis von Chromverbindung CrX_3 bzw. 35 Chromkomplex CrX_3L zum aktivierenden Alkylalumoxan beträgt in der Regel 1 : 0,1 bis 1 : 10000, bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 1000.

Geeignete Lösungsmittel bei der Verwendung eines Oligomerisierungskatalysators aus CrX_3 , einem Liganden L und dem Alkylaluminumoxan 40 bzw. aus CrX_3L und dem Alkylaluminumoxan sind aprotische Lösungsmittel, z.B. die weiter oben als Lösungsmittel angeführten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffe, und vor allem Toluol.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemä-
45 ßen Verfahrens verwendet man einen Oligomerisierungskatalysator,
der als aktivierenden Zusatzstoff mindestens eine Borverbindung

und mindestens ein Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, enthält.

Geeignete Borverbindungen sind beispielsweise solche mit
5 elektronenziehenden Resten (z.B. Trispentafluorphenylboran, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-pentafluorphenylborat, Tri-n-butylammonium-tetrakis-pentafluorphenylborat, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-(3,5-bisperfluormethyl)-phenylborat, Tri-n-butylammonium-tetrakis-(3,5-bisperfluormethyl)-phenylborat sowie Tritylium-
10 tetrakis-pentafluorphenylborat). Diese aktivierenden Zusatzstoffe sind aus EP-A 468 537 sowie EP-A 426 638 bekannt. Bevorzugt sind Tritylium-tetrakis-pentafluorphenylborat, Trispentafluorphenylboran und vor allem Dimethylanilinium-tetrakis-(pentafluorphenyl)-borat.

15 Die verwendete Menge der aktivierenden Borverbindung ist abhängig von deren Natur. Das Verhältnis von Chromverbindung CrX_3 bzw. Chromkomplex CrX_3L zur aktivierenden Borverbindung beträgt in der Regel 1 : 0,1 bis 1 : 10000, bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 1000.

20 Als Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, eignen sich die weiter oben angeführten Vertreter dieser Stoffklasse in den dort angegebenen Mengen bezogen auf die Chromverbindung CrX_3 bzw. den Chromkomplex
25 CrX_3L .

Geeignete Lösungsmittel sind dabei aprotische Lösungsmittel, z.B. die weiter oben angeführten als Lösungsmittel angeführten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffe, und vor allem To-
30 luol.

Bevorzugte Olefine für die Oligomerisierung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind geradkettige und verzweigte α -Olefine mit vorzugsweise 2 bis 10, insbesondere 2 bis 6 und vor allem 2 bis 4
35 Kohlenstoffatomen sowie deren Gemische und ganz besonders bevorzugt jeweils für sich allein: 1-Propen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Decen und vor allem Ethen, 1-Buten, insbesondere 1-Buten im Gemisch mit seinen Isomeren, wie es etwa im Raffinat II vorliegt.

40 Insbesondere wegen der Hydrolyseneigung vor allem der Aluminiumverbindungen und gegebenenfalls der Cokatalysatoren ist die Oligomerisierung in der Regel unter weitestgehendem Feuchtigkeitsausschluss durchzuführen. Dabei kommen an sich bekannte Arbeitstechniken zur Anwendung. Vorzugsweise arbeitet man mit ausgeheiz-
45 ten Apparaturen und unter Schutzgas. Als Schutzgase können alle unter den Reaktionsbedingungen chemisch inerten Gase, zweckmäßigerweise Stickstoff oder Argon verwendet werden. Daneben kann das

umzusetzende α -Olefin selbst die Funktion des Schutzgases übernehmen, sofern es unter den Reaktionsbedingungen einen hinreichend hohen Dampfdruck hat.

- 5 Die Oligomerisierung wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 1 bis 120 und insbesondere bei 70 bis 110°C und vorzugsweise bei einem Druck im Bereich von 3 bis 120 bar durchgeführt. Der Druck wird dabei zweckmäßigerweise so gewählt, dass bei der eingestellten Temperatur das Einsatzgemisch flüssig vor-
10 liegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden, wobei im technischen Maßstab der kontinuierlichen Fahrweise der Vorzug zu geben ist.

- 15 Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Reaktionsführung sind dem Fachmann geläufig, etwa aus Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 1, 3. Auflage, 1951, Seite 743 ff.; druckfeste Reaktoren sind dort auf
20 Seite 769 ff. beschrieben.

Die übrigen Randbedingungen derartiger Oligomerisierungsreaktionen stellt der Fachmann anhand seines allgemeinen Fachwissens ein, das er etwa der DE-A 196 07 888 entnehmen kann.

- 25 Für die Katalysatordesaktivierung bei Umsetzungsende können prinzipiell eine Reihe von Substanzen eingesetzt werden, deren Gemeinsamkeit darin besteht, dass sie in der Lage sind, Aluminiumalkyl-Verbindungen zu hydrolysieren, beispielsweise Wasser
30 und Monoalkohole mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diesen Substanzen Mineralsäuren zugesetzt werden können.

- Die Produkte der erfindungsgemäßen Oligomerisierung werden zweckmäßigerweise destillativ gereinigt. Auf diese Weise lassen sich
35 etwa aus dem Austrag der Ethen-Oligomerisierung neben der überwiegend aus 1-Hexen bestehenden Haupt(-Hexen-)Fraktion noch eine Decen- und eine Tetradecenfraktion isolieren. Letztere beiden Fraktionen bestehen vorrangig aus verzweigten, internen Olefinen.

- 40 Um einen hohen Gesamtumsatz im erfindungsgemäßen Verfahren zu erreichen, kann unumgesetztes Ausgangsmaterial zurückgewonnen und in die Umsetzung zurückgeführt werden.

- Bevorzugte Produkte des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Trimere
45 von α -Olefinen, vor allem von α -Olefinen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und insbesondere aus Ethen erhältliches 1-Hexen.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Oligomeren eignen sich in besonderem Maße zur Herstellung von Monoalkoholen für Weichmacher und Tenside. Dazu unterwirft man die Oligomeren zweckmäßigerweise der Hydroformylierung, bei der Gemische der um
5 ein Kohlenstoffatom kettenverlängerten Aldehyde und Alkohole entstehen, welche anschließend zu den gewünschten Alkoholen hydriert werden. Die Durchführung der Hydroformylierung und Hydrierung sind dem Fachmann an sich bekannt und bedürfen daher keiner weiteren Erläuterungen (vgl. z.B. Beller et al., Journal of Molecu-
10 lar Catalysis A 104 (1995) Seiten 17-85).

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele

15

A) Katalysatoren

2,5-Dimethylpyrrol, $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, 1,3,5-Tribenzyl-1,3,5-triazacyclohexan und Triethylaluminium wurden von Aldrich Chemical Com-
20 pany Ltd. und Kieselgur von Riedel de Haen AG bezogen.

Herstellung der 1,3,5-Triazacyclohexane

Herstellung von 1,3,5-Tri-n-octyl-1,3,5-triazacyclohexan

25

100 g (0,774 mol) n-Octylamin wurden in kleinen Portionen zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 20,2 g (0,673 mol) Paraformaldehyd in 500 ml Toluol gegeben. Beim anschließenden Erhitzen der Mischung bis zum Siedepunkt ging der Paraformaldehyd in Lö-
30 sung. Danach wurden Wasser und Toluol abdestilliert. Der Rückstand wurde noch bei 1 mbar von flüchtigen Bestandteilen befreit, mit 100 ml Methanol aufgenommen und über eine 1 cm dicke Schicht von Kieselgel filtriert. Die flüchtigen Anteile des Filtrats wurden anschließend bei 1 mbar entfernt, und es wurden 82,3 g (83 %
35 Ausbeute) der Titelverbindung, als viskose, klare Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend wurden folgende 1,3,5-Triazacyclohexane hergestellt:

- 40 - 1,3,5-Tri-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan
- 1,3,5-Tri-tert.-butyl-1,3,5-triazacyclohexan
- 1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan
- 1,3,5-Tris-[(1-phenyl)ethyl]-1,3,5-triazacyclohexan
- 1,3,5-Tris-[(1,1-dimethyl)dodecyl]-1,3,5-triazacyclohexan
- 45 - 1,3-Di-n-dodecyl-5-[2-(N,N-dimethylamino)ethyl]-1,3,5-triazacyclohexan
- 1,3,5-Tris-(2-ethylhexyl)-1,3,5-triazacyclohexan

- 1,3,5-Tris-(2-n-propylheptyl)-1,3,5-triazacyclohexan

Herstellung der Katalysatoren

5 Herstellung von "Chrom-Komplex 1": [(1,3,5-Tri-n-octyl-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃]

662 mg (1,768 mmol) des Tetrahydrofurankomplexes CrCl₃(THF)₃ und
728 mg (1,855 mmol) 1,3,5-Tri-n-octyl-1,3,5-triazacyclohexan
10 (s.o.) wurden bei 25°C in einem Reaktionskolben vorgelegt. Bei
-78°C wurden zu dieser Mischung 100 ml über Natrium getrockneter
Diethylether einkondensiert. Die so erhaltene Suspension wurde
ca. 30 Minuten bei 25°C gerührt. Danach wurde über eine Fritte
15 filtriert und der Filtrerrückstand solange mit Diethylether gewa-
schen, bis die Waschlösung nicht mehr grün gefärbt war. Der Rück-
stand wurde danach bei 25°C und 1 mbar getrocknet, und es wurden
so 885 mg der Titelverbindung (98 % Ausbeute) erhalten.

Herstellung von "Chrom-Komplex 2": [(1,3,5-Tribenzyl-1,3,5-tria-
20 zacyclohexan)CrCl₃]

In einer ausgeheizten Glasapparatur wurden unter Argon bei 25°C 10
ml trockener Diethylether vorgelegt. 749 mg (20 mmol) des Tetra-
hydrofurankomplexes CrCl₃(THF)₃ wurden darin suspendiert, und zu
25 der Mischung wurde unter Rühren eine Lösung von 715 mg (20 mmol)
1,3,5-Tribenzyl-1,3,5-triazacyclohexan in 2 ml Diethylether zuge-
tropft. Anschließend wurde die Mischung noch 30 Minuten bei 20°C
gerührt und danach unter Argon über eine Fritte filtriert. Der
Filtrerrückstand wurde noch dreimal mit jeweils 10 ml Diethylether
30 gewaschen und dann bei 25°C und 1 mbar getrocknet. Auf diese Weise
wurden 0,64 g der Titelverbindung als violetter Feststoff erhal-
ten.

Herstellung der "Chrom-Komplexe 3 - 10"

35

Analog zur Herstellung der Komplexe 1 und 2 wurden die folgenden
Komplexe von Chrom-(III)-chlorid hergestellt:

"Chrom-Komplex 3":

40 [(1,3,5-Tri-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃]

"Chrom-Komplex 4":

[(1,3,5-Tri-tert.-butyl-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃]

45 "Chrom-Komplex 5":

[(1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃]

„Chrom-Komplex 6“:

[(1,3,5-Tris-[(1-phenyl)ethyl]-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃]

„Chrom-Komplex 7“:

5 [(1,3,5-Tris-[(1,1-dimethyl)dodecyl]-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃]

„Chrom-Komplex 8“:

[(1,3-Di-n-dodecyl-5-[2-(N,N-dimethyl-amino)ethyl]-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃]

10

„Chrom-Komplex 9“:

[(1,3,5-Tris-(2-ethylhexyl)-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃]

„Chrom-Komplex 10“:

15 [(1,3,5-Tris-(2-n-propylheptyl)-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃]

B) Oligomerisierungen

Beispiel 1: Oligomerisierung von Ethen in Gegenwart von „Komplex

20 1“ und 2,5-Dimethylpyrrol

Ein Stahlautoklav von 100 ml Volumen wurde im Argonstrom bei 105°C 60 Minuten ausgeheizt. Bei 25°C wurde anschließend 14,5 mg

„Chrom-Komplex 1“ eingefüllt und danach 25 ml über Natrium ge-

25 trocknetes n-Heptan und 0,5 ml einer Lösung von 143 mg 2,5-Dimethylpyrrol in 10 ml n-Heptan, entsprechend 0,075 mmol 2,5-Dimethylpyrrol. Der Autoklav wurde anschließend dreimal mit Ethen bei

Normaldruck durchgespült. Dann erfolgte die Zugabe von 0,75 ml einer 1-molaren Lösung von Triethylaluminium in n-Heptan, woran

30 sich das Aufpressen eines Ethen-Druckes von 25 bar anschloß. Hierauf wurde die Temperatur auf 80°C erhöht und der Ethen-Druck auf 40 bar. Der Autoklaveninhalt wurde 2 Stunden bei diesen Bedingungen gerührt; dann wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt.

Durch Zugabe von 1 ml Wasser zur Reaktionsmischung wurde der Ka-

35 talysator deaktiviert. Die im Reaktionsgemisch unlöslichen Bestandteile wurden abgetrennt, getrocknet und gewogen. Berechnet auf 1 g Chrom im Katalysator betrug die Produktivität 18,6 kg. Die relativen Mengen der erhaltenen Produkte wurde gaschromatografisch mit n-Heptan als internem Standard ermittelt:

40

Hexene	44,4 Gew.-%
Decene	33,1 Gew.-%
Tetradecene	10,9 Gew.-%
„Polymere“	1,5 Gew.-%

45

Beispiele 2 bis 11

Die Beispiele 2 bis 11 wurden analog zu Beispiel 1 durchgeführt. n-Butylbromid (n-BuBr) und Ethylaluminiumdichlorid (EADC) wurden 5 als 0,1 M-Lösungen in n-Heptan eingesetzt. Die Ausgangsstoffe, die zugehörigen Mengenangaben und die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1: Daten zu den Beispielen 2 bis 11

Bsp.	Chrom-Kom- plex CrX ₃ L	Kat [μmol]	DMP [μmol]	TEA [μmol]	Cokat [μmol]	n-Heptan [ml]	C6 [Gew.-%]	C10 [Gew.-%]	C14 [Gew.-%]	Polym [Gew.-%]	Produkti- vität [kg/g Cr]
2	2	25	75	750	-	25	56,1	27,5	6,5	7,3	27,4
3	2	10	30	300	-	10	62,1	21,7	4,7	7,6	44,8
4	3	10	30	300	-	10	53,5	25,0	6,3	9,1	33,5
5	4	10	30	300	-	10	59,4	24,4	7,3	2,6	21,1
6	5	10	30	300	-	10	63,3	21,1	5,3	8,8	16,4
7	6	10	30	300	-	10	55,6	23,9	7,0	4,4	19,3
8	7	10	30	300	-	10	61,7	23,5	6,0	4,9	28,0
9	8	10	30	300	-	10	48,3	23,0	7,0	10,5	24,8
10	2	10	30	300	n-BuBr 30	10	68,1	20,7	6,2	2,2	75,3
11	2	10	30	300	EADC 30	10	82,8	14,3	2,1	0,3	106,1

Abkürzungen:

Kat	Menge Chrom-Komplex CrX ₃ L	C6	Anteil Hexene im Produkt
DMP	Menge 2,5-Dimethylpyrrol	C10	Anteil Decene im Produkt
TEA	Menge Triethylaluminium	C14	Anteil Tetracene im Produkt
Cokat	Cokatalysator und Menge	Polym	Polymere Anteile im Produkt
n-Heptan	Menge n-Heptan		

Beispiel 12: Trimerisierung von 1-Buten in Gegenwart von „Chrom-Komplex 9“ und Methylaluminioxan und Hydroformylierung des so erhaltenen Trimeren zum entsprechenden Oxoalkohol

5

a) Trimerisierung

Ein Stahlautoklav von 2500 ml Volumen wurde im Argonstrom bei 120°C ausgeheizt. Bei 25°C wurden 750 mg „Chrom-Komplex 9“ und 500 g über Natrium getrocknetes Toluol in den Autoklaven gefüllt, und danach wurde der Autoklav dreimal mit 1-Buten gespült. Anschließend wurden noch 50 g einer 1 M Lösung von Methylalumoxan in Toluol und mittels einer Schleuße 500 g 1-Buten in den Autoklaven gegeben. Dann wurde die Temperatur im Autoklaven auf 40°C erhöht und der Druck mit Stickstoff-Gas auf 15 bar eingestellt. Nach zweistündiger Umsetzung unter den so eingestellten Bedingungen wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt. Der Katalysator wurde durch Zusatz von 2-Propanol desaktiviert. Im Reaktorausstrag (800 g) wurden bei der anschließenden gaschromatografischen Analyse als Oligomere ausschließlich isomere Dodecene gefunden. Das durch Hydrierung erhaltene Dodecan-Gemisch wies einen ISO-Index von 2,3 auf.

b1) Hydroformylierung in Gegenwart von Cobaltcarbonyl

25

1,06 kg des gemäß Abschnitt a) hergestellten Dodecengemisches wurden mit 4,0 g $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ bei 185°C und 280 bar CO/H_2 (1:1) unter Zusatz von 100 g Wasser in einem 2500 ml-Drehrührautoklaven in 5 Stunden hydroformyliert. Der Reaktionsaustrag wurde anschließend mit 10%-iger Essigsäure unter Lufteinleitung bei 90°C oxidativ entkobaltet. Das so erhaltene Oxoprodukt wird in einem 2500 ml-Rohrreaktor in Rieselfahrweise an einem Co/Mo-Festbettkatalysator bei 175°C und 280 bar H_2 unter Zusatz von 10 Gew.-% Wasser, bezogen auf die organische Phase, hydriert. Das dabei angefallene Alkoholgemisch wurde destillativ aufgearbeitet und das so isolierte Tridecanol-Gemisch hatte eine OH-Zahl von 279 mg KOH/g. ^1H -NMR-spektroskopisch wurde ein mittlerer Verzweigungsgrad von 2,7 gemessen.

40 b2) Hydroformylierung mit Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat/Polyethylenimin

50 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, 4,5 g eines Polyethylenimins der Molmasse $M_w = 460000$, bei dem 60% aller Stickstoffatome mit Laurinsäure amidiert waren, 800 g des gemäß Abschnitt a) hergestellten Dodecengemisches und 196 g Toluol wurden in einem 2500 ml-Hubrührautoklaven unter CO/H_2 (1:1) auf 150°C erhitzt. Mittels

CO/H₂ wurde ein Druck von 280 bar eingestellt. Nach 7 Stunden wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und entleert. Gaschromatographisch wurde ein Umsatz des Olefins von 93% festgestellt. Das so erhaltene Oxoprodukt wurde in einem 2500 ml-Rohrreaktor in
5 Rieselfahrweise an einem Co/Mo-Festbettkatalysator bei 175°C und 280 bar H₂ unter Zusatz von 10 Gew.-% Wasser, bezogen auf die organische Phase, hydriert. Das dabei angefallene Alkoholgemisch wurde destillativ aufgearbeitet, das erhaltene Tridecanol-Gemisch hatte eine OH- Zahl von 279 mg KOH/g. ¹H-NMR-spektroskopisch wurde
10 ein mittlerer Verzweigungsgrad von 2,9 gemessen.

Beispiele 13-22: Trimerisierung in Gegenwart von „Chrom-Komplex 9“ und Methylaluminoxan

15 a) Alternative Herstellung von „Chrom-Komplex 9“

15 ml (+/-)-2-Ethyl-hexylamin (92 mmol) wurden in 200 ml Toluol gelöst, und es wurden 2,75 g Paraformaldehyd (92 mmol) zugegeben. Nach einstündigem Rühren der Mischung wurde das Toluol/Wasser-
20 Azeotrop abdestilliert bis ein Siedepunkt von 110°C erreicht war. Dann wurde im Argonstrom bis unter den Siedepunkt abgekühlt, und es wurden 4,82 g wasserfreies CrCl₃ (31 mmol) zugegeben. Nach erneutem Abdestillieren von einigen ml Toluol und Abkühlen im Argonstrom werden 0,5 g Zink-Pulver zugegeben. Beim weiteren Abde-
25 stillieren des Toluols wurde aus der Suspension eine tief-violette Lösung. Toluol wurde noch 30 min abdestilliert und der Rückstand auf 25°C abgekühlt. Nachdem sich das Zink-Pulver abgesetzt hatte wurde die tief-violette Lösung an der Luft abdekantiert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der
30 violette, etwas ölige feste Rückstand wurde in Aceton gelöst und filtriert. Die so erhaltene tief-violette Lösung wurde mit Wasser versetzt bis die über dem violetten Niederschlag stehende Lösung nur noch schwach violett gefärbt war. Nach Filtration wurde der violette Rückstand bei zuletzt 50°C im Vakuum (ca. 1 Pa) 40 Stun-
35 den lang getrocknet. Es wurden 13,12 g (74 %) des violetten „Chrom-Komplexes 9“ erhalten.

b) Durchführung der Trimerisierungen

40 Die Trimerisierungen wurden in einem mit Kontaktthermometer, Rührer, Heizpilz und Gaseinleitungsrohr versehenen 1 l-Vierhalskolben durchgeführt, in den unter Argon zwischen 30 bis 50 µmol „Chrom-Komplex 9“ in 250 ml Toluol bei 40°C vorgelegt wurden.

45 Methylaluminoxan („MAO“) wurde in Form einer 1,6 M Lösung in Toluol verwendet.

21

Als Borverbindung diente Dimethylanilinium-tetrakis-(pentafluorophenyl)-borat ("DMAB"). Nach dessen Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf 70°C erhitzt, anschließend auf 40°C abgekühlt und dann mit Triisobutylaluminium ("TIBAL") versetzt.

5

Durch die nach der Zugabe des MAO bzw. DMAB/TIBAL erhaltene hellgrün/gelbe Lösung wurden 20 bis 40 l/h Ethen bzw. 1-Buten geleitet bzw. es wurde die entsprechende Menge 1-Hexen zugetropft.

- 10 Während des Versuches über die Reaktionsdauer t wurde die Temperatur konstant bei der Temperatur T gehalten. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 15 ml konzentrierte Salzsäure in 50 ml Methanol beendet und die Reaktionsmischung noch 15 min nachgerührt. Danach wurden 250 ml Methanol zugeben und weitere 15 min gerührt. Nach
- 15 Abfiltrieren von eventuell gebildetem unlöslichem Polymer wurde das Produkt dreimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Ausbeute und Produktverteilung wurden gaschromatographisch aus der so erhaltenen Lösung bestimmt. Weitere Einsatzstoffdaten und die Ergebnisse der Versuche sind Tabelle 2 zu entnehmen.
- 20

25

30

35

40

45

Tabelle 2: Daten zu den Beispielen 13-22

Bsp.	Menge Chrom-Komplex 9		Atomver- hältnis Al:Cr	Atomver- hältnis B ¹ :Cr	T [°C]	Monomer	DMP ³⁾ [μmol]	t [min]
13	16,6	33,6	300:1	-	40	C ₂ H ₄ +5 ml 1-Hexen	-	60
14	19,0	32,6	350:1	-	40	C ₂ H ₄ ⁴	-	60
15	30,2	51,9	50:	2,2:1	40	C ₂ H ₄ ⁴	-	60
16	25,5	43,8	350:1	-	40	C ₂ H ₄ ⁴	-	60
17	23,8	40,9	50:12)	2:1	40	500 ml 1-Hexen	123	90
18	20,4	35,1	50:1	2:1	40	500 ml 1-Hexen	60	-
19	21,2	36,4	300:1	-	40	500 ml 1-Hexen	-	60
20	26,6	45,7	350:1	-	40	1-Buten ⁴	-	60
21	22,2	38,1	50:1	10:1	40	1-Buten ⁴	-	60
22	18,4	31,6	300:1	-	20	1-Buten ⁴	-	60

Fortsetzung Tabelle 2: Daten zu den Beispielen 13-22

Bsp.	Polymer [g]	Produkte [g]						Aktivität des verwendeten Katalysators [kg/(mol Cr ³⁺ h)]					
		C ₆	C ₁₀	C ₁₄	C ₁₈	Polymer	C ₆	C ₁₀	C ₁₄	C ₁₈	Gesamt		
13	-	13,0	16,5	3,08	-	-	387	488	91	-	965		
14	0,52	6,9	10	2,3	-	16	213	307	71	-	607		
15	0,9	4,9	7,78	2,5	-	17	94	149	48	-	308		
16	0,56	5,96	12,5	2,99	-	12,8	136	286	68	-	502		
17	-	-	-	-	3,47	-	-	-	-	84	84		
18	-	-	-	-	1,02	-	-	-	-	29,1	29,1		
19	-	-	-	-	2,7	-	-	-	-	75,8	75,8		
20	-	2,08				-	-	43,1			43,1		
21	-	2,58				-	-	67			67		
22	-	1,19				-	-	37,65			37,65		

- 1 Aktivierung erfolgt durch Zugabe von DMAB und TIBAL
- 2 Es wurde Triethylaluminium statt TIBAL verwendet
- 3 2,5-Dimethylpyrrol
- 4 Gas wurde durchgeleitet

Beispiele 23 bis 26: Trimerisierung in Gegenwart von „Chrom-Komplex 10“ und Methylalumoxan

5 a) Alternative Herstellung von „Chrom-Komplex 10“

Die Herstellung erfolgte analog zur alternativen Herstellung von Chrom-Komplex 9 gemäß den Beispielen 13-22.

10 b) Durchführung der Trimerisierungen

Die Trimerisierungen der Beispiele 23-25 wurden analog zu den Beispielen 13-22 im Lösungsmittel Toluol durchgeführt.

15 Die Umsetzung gemäß Beispiel 26 erfolgte dagegen in einem 1000 ml-Autoklaven bei einem Druck von 40 bar, ebenfalls in Toluol.

Die weiteren Einsatzstoffdaten und die Ergebnisse der Versuche sind Tabelle 3 zu entnehmen.

20

25

30

35

40

45

Tabelle 3: Daten zu den Beispielen 23-26

Bsp.	Menge Chrom-Komplex 10		Atomver- hältnis Al:Cr	Atomver- hältnis B ¹⁾ :Cr	T	Monomer	DMP ³⁾	t
	[mg]	(μmol)			[°C]		[μmol]	[min]
23	19,5	29,3	300 : 1	-	40	C ₂ H ₄ ⁴⁾	-	60
24	28,3	42,5	50 : 15)	5,3 : 1	40	1-Buten ⁴⁾	127,5	60
25	12,1	18,2	500 : 1	-	50	Ethen	-	30
26	55	83	300 : 1	-	40	200 ml 1-Buten	-	60

25

Bsp.	Polymer	Produkte [g]					Aktivität des verwendeten Katalysators [kg/(mol Cr ³ h)]					
		C ₆	C ₁₀	C ₁₄	C ₁₈	Polymer	C ₆	C ₁₀	C ₁₄	C ₁₈	Gesamt	
23	0,43	9,02	10,9	2,06	0,16	14,7	308	372	70	5,5	770	
24	-	C ₁₂ : 2,31				-	C ₁₂ : 54,3					54,3
25	0,07	6,63	1,96	-	-	3,8	730	215	0	0	945	
26	-	C ₁₀ : 0,24, C ₁₂ : 2,09				-	C ₁₀ : 2,9, C ₁₂ : 25,2					28,1

1 Aktivierung erfolgt durch Zugabe von DMAB und TIBAL

2 Es wurde Triethylaluminium statt TIBAL verwendet

3 2,5-Dimethylpyrrol

4 Gas wurde durchgeleitet

5 Verwendung von Triethylaluminium

Patentansprüche

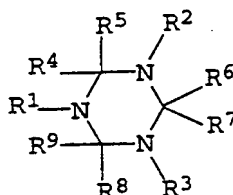
1. Oligomerisierungskatalysator für Olefine, erhältlich aus

5

- a) einer Chromverbindung CrX_3 und der mindestens äquimolaren Menge, bezogen auf die Chromverbindung CrX_3 , eines Liganden L oder einem fertigen Chromkomplex CrX_3L , in denen die Gruppen X unabhängig voneinander für abstrahierbare Gegenionen stehen und L für ein 1,3,5-Triazacyclohexan der Formel I steht

10

15



20

25

in welcher die Gruppen R^1 bis R^9 unabhängig voneinander folgende Bedeutungen haben: Wasserstoff oder Si-organische oder gegebenenfalls substituierte C-organische Gruppen mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei zwei geminale oder vicinale Reste R^1 bis R^9 auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

- b) mindestens einem aktivierenden Zusatzstoff.

2. Oligomerisierungskatalysator nach Anspruch 1, erhältlich unter Verwendung eines aktivierenden Zusatzstoffs aus einem gegebenenfalls substituierten fünfgliedrigen aromatischen N-Heterocyclus und mindestens einem Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können.

35

3. Oligomerisierungskatalysator nach Anspruch 1, erhältlich unter Verwendung mindestens eines aktivierenden Zusatzstoffs.

4. Oligomerisierungskatalysator nach Anspruch 1, erhältlich unter Verwendung von mindestens einer Borverbindung und mindestens ein Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, als aktivierendem Zusatzstoff.

40

45 5. Oligomerisierungskatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in dem 1,3,5-Triazacyclohexan I die Gruppen R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für gegebene

nenfalls substituiertes C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₆- bis C₈-Arylalkyl stehen.

- 5 6. Oligomerisierungskatalysator nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in dem 1,3,5-Triazacyclohexan I die Gruppen R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C₁- bis C₁₂-Alkyl oder C₆- bis C₈-Arylalkyl stehen.
- 10 7. Oligomerisierungskatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in dem 1,3,5-Triazacyclohexan I die Gruppen R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen.
- 15 8. Verfahren zur Herstellung von Oligomeren mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen durch Umsetzung eines Olefins oder eines Gemischs von Olefinen bei Temperaturen von 0 bis 150°C und Drücken von 1 bis 200 bar in Gegenwart eines Oligomerisierungskatalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
- 20 9. Oligomere, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 8.
10. Oxoalkohole, erhältlich durch an sich bekannte Hydroformulierung der Oligomeren gemäß Anspruch 9.
- 25 11. [(1,3,5-Tris-(2-n-propylheptyl)-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃]
12. [(1,3,5-A₃-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃] in der A für ein in 2-Position alkylsubstituiertes Alkyl steht.

30

35

40

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050721	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 02660	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 25/03/2000
(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 29/03/1999	
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT	

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Internal Application No
POREP 00/02660

IPC 7 C07F11/00 C07C29/16 C07C2/32 B01J31/18

B. FIELDS SEARCHED

IPC 7 C08F C07F C10G C07C B01J

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, no. 18, 2 November 1998 (1998-11-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 231170, TANI, KAZUHIDE ET AL: "Preparation of.alpha.-olefin polymers by the use of vanadium or chromium complex catalysts" XP002139748 abstract & JP 10 231317 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD., JAPAN) 2 September 1998 (1998-09-02)</p>	1-12
A	<p>EP 0 537 609 A (ETHYL CORP) 21 April 1993 (1993-04-21) cited in the application examples 1-15; table 1</p>	1-12
	<p style="text-align: center;">— —/— —</p>	

☒ Patent family members are listed in annex.

*& document member of the same patent family

11/09/2000

Parry, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/02660

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 00 34211 A (BP CHEMICALS LIMITED, UK) 15 June 2000 (2000-06-15) page 3, line 1 -page 7, line 6; claim 1	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02660

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10231317 A	02-09-1998	NONE	
EP 0537609 A	21-04-1993	CA 2079399 A	17-04-1993
		DE 69212761 D	19-09-1996
		DE 69212761 T	02-01-1997
		JP 5221882 A	31-08-1993
		US 5968866 A	19-10-1999
		US 5550305 A	27-08-1996
		US 5811618 A	22-09-1998
		US 5744677 A	28-04-1998
WO 0034211 11 A		NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F11/00 C07C29/16 C07C2/32 B01J31/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikations symbole)

IPK 7 C08F C07F C10G C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, no. 18, 2. November 1998 (1998-11-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 231170, TANI, KAZUhide ET AL: "Preparation of.alpha.-olefin polymers by the use of vanadium or chromium complex catalysts" XP002139748 Zusammenfassung & JP 10 231317 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD., JAPAN) 2. September 1998 (1998-09-02)	1-12
A	EP 0 537 609 A (ETHYL CORP) 21. April 1993 (1993-04-21) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-15; Tabelle 1	1-12
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/09/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Parry, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 00 34211 A (BP CHEMICALS LIMITED, UK) 15. Juni 2000 (2000-06-15) Seite 3, Zeile 1 -Seite 7, Zeile 6; Anspruch 1 <hr/>	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02660

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 10231317 A	02-09-1998	KEINE	
EP 0537609 A	21-04-1993	CA 2079399 A	17-04-1993
		DE 69212761 D	19-09-1996
		DE 69212761 T	02-01-1997
		JP 5221882 A	31-08-1993
		US 5968866 A	19-10-1999
		US 5550305 A	27-08-1996
		US 5811618 A	22-09-1998
		US 5744677 A	28-04-1998
WO 0034211 11 A		KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1/5 - (C) FILE CAPLUS

STN CA Caesar accession number : 1130

AN - 1998:580186 CAPLUS

DN - 129:231170

TI - Preparation of .alpha.-olefin polymers by the use of vanadium or chromium complex catalysts

IN - Tani, Kazuhide; Majima, Kazushi; Oshiki, Toshiyuki; Urata, Takao

PA - Mitsubishi Chemical Industries Ltd., Japan

SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 12 pp.

CODEN: JKXXAF

DT - Patent

LA - Japanese

FAN.CNT 1

PATENT NO. KIND DATE APPLICATION NO. DATE

PN - JP10231317 A 19980902 JP 1997-33631 19970218

AB - Title polymers are prepd. by polymg. .alpha.-olefins in liq. phase in the presence of .gtoreq.2 catalyst components consisting of V or Cr complexes with polydentate N compd. ligands and alkylaluminium compds. The main product is hexene. Thus, 50 mL ethylene was treated with 0.15 mmol AlEt₃ and 15 .mu.mol VCl₃-1,3,5-triisopropylhexahydro-1,3,5-triazine complex in 6 mL cyclohexane at 20.degree. for 4 h to give polyethylene in a yield of 4 g-polymer/g-V.cntdot.h.

IT - 175362-04-6P 212751-91-2P 212751-92-3P
212751-93-4P

RL: CAT (Catalyst use) ; IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation); USES (Uses)
(manuf. of .alpha.-olefin polymers with vanadium or chromium complex catalysts)

RN - 175362-04-6 CAPLUS

CN - Chromium, trichloro[hexahydro-1,3,5-tris(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-.kappa.N1,.kappa.N3,.kappa.N5]-, (OC-6-22)- (9CI) (CA INDEX NAME)

[00000038]

RN 212751-91-2 CAPLUS

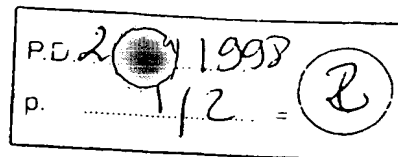
CN Chromium, dichloro[hexahydro-1,3,5-tris(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-.kappa.N1,.kappa.N3,.kappa.N5]- (9CI) (CA INDEX NAME)

[00000039]

RN 212751-92-3 CAPLUS

CN Chromium, dichloro(hexahydro-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazine-.kappa.N1,.kappa.N3,.kappa.N5)phenyl-, (OC-6-22)- (9CI) (CA INDEX NAME)

[00000040]



RN 212751-93-4 CAPLUS

CN Chromium, dichloro[hexahydro-1,3,5-tris(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-.kappa.N1,.kappa.N3,.kappa.N5]phenyl-, (OC-6-22)- (9CI)
(CA INDEX NAME)

[00000041]

AN 1998:580186 CAPLUS

DN 129:231170

TI Preparation of .alpha.-olefin polymers by the use of vanadium or chromium complex catalysts

IN Tani, Kazuhide; Majima, Kazushi; Oshiki, Toshiyuki; Urata, Takao

PA Mitsubishi Chemical Industries Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 12 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

PATENT NO. KIND DATE APPLICATION NO. DATE

PI JP 10231317 A2 19980902 JP 1997-33631 19970218



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Publication number:

0 537 609 A2

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application number: **92117109.6**

(51) Int. Cl.⁵: **C07C 2/32**

(22) Date of filing: **07.10.92**

(30) Priority: **16.10.91 US 777137**

(43) Date of publication of application:
21.04.93 Bulletin 93/16

(84) Designated Contracting States:
BE DE FR GB IT

(71) Applicant: **ETHYL CORPORATION**
451 Florida Boulevard
Baton Rouge, Louisiana 70801(US)

(72) Inventor: **Wu, Feng-Jung**
11580 Perkins Road
Baton Rouge, Louisiana 70801(US)

(74) Representative: **Sandmair, Kurt, Dr. Dr. et al**
Patentanwälte Schwabe, Sandmair, Marx
Stuntzstrasse 16
W-8000 München 80 (DE)

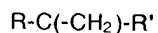
(54) **Ethylene oligomerization.**

(57) Alpha-olefins enriched in 1-hexene are prepared by oligomerizing ethylene in the presence of a catalyst comprising (a) a chromium complex containing a coordinating polydentate ligand and, (b) an aluminoxane, in an organic solvent.

EP 0 537 609 A2

This invention relates generally to the oligomerization/trimerization of ethylene and more specifically to the preparation of high quality linear α -olefins from ethylene using a catalyst which includes an aluminoxane and a chromium complex containing a coordinating polydentate ligand, such as a 1,4,7-triazacyclononane derivative.

The preparation of linear, C_4 to C_{30} α -olefin mixtures by ethylene chain growth process using triethylaluminum followed by ethylene displacement is well known. The olefin type produced is mainly α -olefins, i.e., $R-CH=CH_2$, where R is an aliphatic hydrocarbon group, but the product also contains lesser amounts of internal olefins, i.e., $R-CH=CH-R$, where R is an aliphatic hydrocarbon group, and vinylidene olefins, i.e.,



where R and R' are aliphatic hydrocarbon groups. When practiced to produce olefin mixtures containing up to 12 carbon atoms, the mixtures are predominantly, i.e., 80 mole percent or more α -olefins. However when practiced to produce higher olefins, e.g., containing 14 or more carbon atoms, the amount of internal olefins, and especially vinylidene olefins, increases sharply such that in the C_{16-18} olefin range the olefin mixture will contain 20 to 55 mole percent vinylidene olefins and 5 to 20 mole percent internal olefins. In some uses the internal and vinylidene olefin content of the olefin mixtures is not detrimental. However, it is known that vinylidene olefins are readily sulfonated but the detergency and wetting performance of the derived sulfonates are inferior to those of sulfonates based on the corresponding linear α -olefins. Similar reservations apply to sulfonates of internal olefins. Also, as is well known, the reaction of α -olefins with HBr can lead to the 1-bromo or to the 2-bromo derivative depending on the reaction conditions. In the detergent industry, the 1-bromo derivatives are of more interest as they provide a route to dialkylamines and hence to amine oxides and quaternary amines. It is reported that any internal olefins present (which in principle are more reactive than α -olefins) will react to form internal bromides. Similarly, vinylidene olefins would rapidly add HBr. Hence, an impure α -olefin would lead ultimately to a tertiary amine containing a wide range of impurities. Thus, with products obtained by ethylene chain growth, a need often exists to separate internal and vinylidene olefins from mixtures containing vinyl, vinylidene and internal olefins which mixtures cannot be readily separated by distillation.

Another problem with the chain growth process is that the commercial demand for 1-hexene often exceeds the amount which is obtainable from even the most favorable chain growth product distribution.

All ethylene oligomerization process has now been found which produces high quality α -olefins which are unexpectedly enriched in 1-hexene.

In accordance with this invention there is provided a process for preparing α -olefins, said process comprising oligomerizing ethylene in the presence of a catalyst comprising (a) a chromium complex containing a coordinating polydentate ligand and (b) an aluminoxane, in an organic solvent.

Also provided is a catalyst comprising (a) a chromium complex containing a coordinating polydentate ligand and (b) an aluminoxane.

Aluminoxanes for use in the process of the invention can be prepared as known in the art by reacting water or water containing materials with trialkylaluminum compounds in proportions of from 0.5 to 1.2 equivalents of water and, preferably, 0.8 to 1.0 equivalent of water per equivalent of trialkylaluminum. For example, Manyik et al U.S. 3,300,458 prepare alkylaluminoxane by passing a hydrocarbon solvent through water to form a wet hydrocarbon solvent and mixing the wet hydrocarbon solvent with an alkyl aluminum/hydrocarbon solvent mixture in a conduit.

Schoenthal et al. U.S. 4,730,071 show the preparation of methylaluminoxane by dispersing water in toluene using an ultrasonic bath and then adding a toluene solution of trimethyl aluminum to the dispersion. Schoenthal et al U.S. 4,730,072 is similar except it uses a high speed, high shear-inducing impeller to form the water dispersion.

Edward et al. U.S. 4,772,736 describe an aluminoxane process in which water is introduced below the surface of a solution of hydrocarbyl aluminum adjacent to a stirrer which serves to immediately disperse the water in the hydrocarbon solution.

The preparation of alkyl aluminoxanes from R_2AlOLi formed by reacting AlR_3 and anhydrous lithium hydroxide, and R_2AlCl has been reported in the literature, for example, Ueyama et al., Inorganic Chemistry, 12, No. 10, 2218 (1973) and Aoyazi et al., Inorganic chemistry, 12, No. 11, 2702 (1973).

Sinn et al. U.S. 4,404,344 prepare methylaluminoxane by adding trimethyl aluminum to a slurry of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in toluene. Introducing water as a metal hydrate controls its reactivity with the trimethyl aluminum. Kaminsky et al. U.S. 4,544,762 is similar except it uses an aluminum sulfate salt hydrate to supply the water. Likewise, Welborn et al. U.S. 4,665,208 describe the use of other metal salt hydrates such

as $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ as a water source in preparing aluminoxane.

Hydrocarbylaluminoxanes may exist in the form of linear or cyclic polymers with the simplest compounds being a tetraalkylaluminoxane such as tetraethylaluminoxane, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlOAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. The compounds preferred for use are prepared from hydrocarbylaluminum compounds in which the alkyl groups contain an even number of carbon atoms, e.g., 2, 4, 6, 8, or 10, etc. Using methylaluminoxane can result in α -olefin mixtures which contain odd carbon number α -olefin impurities and tends to produce products having longer chain lengths. Preferred aluminoxanes are prepared from trialkyl aluminum compounds such as triethyl aluminum, triisobutyl aluminum, tri-n-hexyl aluminum, and tri-octyl aluminum. Of these, the more preferred are the compounds having C_6 or higher alkyl groups which have better solubility in the hydrocarbon solvent reaction medium. The aluminoxanes used to form the catalyst are preferably contained in organic solvents in concentrations of from 0.3 to 30 weight percent of total solvent plus aluminoxane.

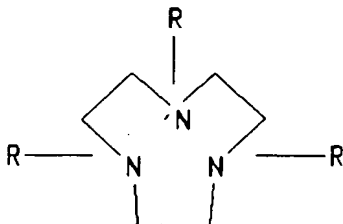
A trialkylaluminum compound can also be included in the catalyst (0.1 to 1.0 mole per mole of aluminoxane).

The chromium complexes which, upon mixing with an aluminoxane, catalyze ethylene oligomerization and trimerization in accordance with the process of the invention can be represented by the formula: LCrX_3 or LCrX_2 , where L is a coordinating polydentate ligand and X represents anions which can be the same or different.

By a coordinating ligand is meant that the ligand sterically encumbers the chromium atom to such an extent that the rate of chain propagation is decreased so that oligomerization rather than polymerization occurs. For example, ligands which occupy three neighboring coordination sites about an octahedral chromium atom. Examples of such preferred coordinating polydentate ligands are cyclic polyamine ligands which are represented by the abbreviation: A-NR-B, where A is an integer of 9 to 18, B is an integer of 3 to 6, and R is a C_1 to C_{10} alkyl group such as a methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl or higher alkyl group or a C_6 to C_{20} aromatic group such as benzyl. The abbreviations, such as 9-NR-3, 10-NR-3, or 12-NR-4, used for the amine ligands correspond to those used for crown ethers because they are their nitrogen analogues. For example, 9-NR-3 denotes a nine membered ring with 3 nitrogens. The most preferred coordinating polydentate ligands are facially coordinating tridentate ligands such as 9-NMe-3. Such sterically demanding ligands permit both ethylene oligomerization and trimerization while inhibiting ethylene polymerization. Other suitable facially coordinating tridentate ligands include poly-(pyrazolyl) borates of the type: $\text{RB}(\text{P}_z)_3$ anions, where R is as defined above and P_z is pyrazole or a substituted pyrazole such as 3,5-dimethyl pyrazole (see P. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.*, 1986, **34**, 115-210. By polydentate is meant that the ligand contains multiple donor atoms for coordination with chromium.

Examples of suitable anions, X, include, but are not limited to, halides (Cl^- , Br^- , I^- , F^-), alkoxides (OR^-), carboxylates (O_2CR^-), or Oxo(O^{2-}). These anions are initially the anion portion of the chromium compounds used to make the complex. The chromium in the compounds is initially in the oxidation state of O to VI and is preferably in the oxidation state of II, III or IV. Suitable chromium compounds are those which will provide the complex with active catalytic species for the oligomerization/trimerization reaction under the reaction conditions. For example: those which provide chromium complexes such as (9-NMe-3) CrCl_3 , $\text{HB}-(3,5\text{-Me}_2\text{P})_3\text{CrCl}_3$, $[(14\text{-NH-4})\text{CrCl}_2]\text{Cl}$ (or oxo-bridged dimer such as $[\text{LCrCl}_2]_2\text{O}$, where L is a tetradentate ligand), (9-NMe-3) $\text{Cr}(\text{OR})_3$, (9-NMe-3) $\text{Cr}(\text{O}_2\text{CR})_3$, and (9-NMe-3) CrO_3 .

Preferred ligands for complexing with the chromium compounds are the alkyl substituted 1,4,7-triazacyclononanes. For example, 1,4,7-trialkyl 1,4,7-triazanones which have the structure:



where each R can be the same or different C_1 to C_{10} alkyl or C_6 to C_{20} aromatic groups. All especially preferred ligand is 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazanone. This ligand is commercially available.

The chromium complexes can be prepared according to procedures set forth in the literature. For example (9-NMe-3) CrCl_3 , where Me is methyl, as per K. Wiegart et al., *Inorg. Chem.* 1982, **21**, 3086 and (9-NMe-3) CrBr_3 as per P. Chaudhuri et al., *Inorg. Chem.* 1987, **26**, 3302.

The chromium complex and aluminoxane are combined in proportions to provide Al/Cr molar ratios of from 1:1 to 10,000 to 1 and, preferably, from 5:1 to 500 to 1. For longer catalyst life, the catalyst components are combined in situ under ethylene pressure just prior to use in the oligomerization/trimerization reaction. Amounts of 0.001 mmole or more of chromium catalyst are effective to catalyze the reaction.

The reaction is carried out in an inert solvent. Any inert solvent can be used. The preferred solvents are aliphatic and aromatic hydrocarbons and halogenated hydrocarbons such as, for example, toluene, xylene, ethylbenzene, cumene, mesitylene, heptane, cyclohexane, methylcyclohexane, 1-hexene, 1-octene, chlorobenzene, and dichlorobenzene. The amount of solvent is not particularly critical and generally ranges from 50 to 99 wt. percent of the initial reaction mixture.

Reaction temperatures and pressures affect the chain length of the product and are selected to optimize the amount of the desired products. Higher temperatures provide lower carbon number products and higher ethylene pressures favor the production of longer chain length products including some polyethylene. In general, reaction temperatures can range from 35° to 200° C and, preferably, 95° to 150° C. Ethylene pressures can range from atmospheric to 3000 psig and, preferably 100-1500 psig.

The process produces chain growth products which are a Schulz-Flory distribution of C₄-C₃₀ α-olefins except that 1-hexene is selectively enriched which provides an economically attractive means of producing this α-olefin which is a widely used comonomer in linear low density polyethylene production. The process has the further advantage of producing α-olefin products without the formation of significant amounts of vinylidenes or polyethylene which tends to deactivate the catalyst and cause other operational problems.

Besides oligomerizing ethylene, co-oligomers of ethylene with minor amounts of other α-olefins such as propylene or butene-1 can also be prepared.

The invention is further illustrated by, but is not intended to be limited, to the following examples.

All operations involving the use of catalyst components were conducted under an inert atmosphere. Heptane, chlorobenzene, and toluene were freshly distilled under nitrogen from calcium hydride, phosphorus pentoxide, and sodium benzophenone ketyl, respectively. Triisobutylaluminum, trihexylaluminum and methylaluminoxane were commercial products of Ethyl Corporation and were used as received. 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane (9-NMe-3), 1-4,7-triazacyclononane (9-NH-3), and 1,4,7-trithiacyclononane (9-S-3) were purchased from Aldrich and used as received. (9-NMe-3)CrCl₃, (9-NMe-3)CrBr₃, (9-NH-3)Cr(CO)₃, and CrCl₃·3Pyridine were prepared according to literature procedures. Ethylene is polymer grade from Matheson and was used without further purification.

Preparation of n-Hexylaluminoxane, NHAO

The reaction was carried out in an 1 L three-necked round-bottom Morton flask equipped with a mechanical stirrer, a thermometer, and a rubber septum. To this flask containing a solution of trihexylaluminum (59.3 g, 0.200mol) in toluene (129 g) with vigorous stirring, was added distilled water (3.10 ml, H₂O/Al molar ratio = 0.86) using a syringe pump over a period of 45 minutes. The temperature was maintained at 10-15° C by applying an ice bath. After water addition was complete, the solution was stirred at 50° C for one additional hour and then allowed to air cool slowly. Since there was little or no insoluble material formed, a quantitative yield is assumed and Al wt percent is calculated to be 2.87 % which agrees well with analysis. The solution was transferred and stored under inert atmosphere for subsequent reactions. The NHAO solution thus obtained remained active after up to 6 months of its preparation. The isobutylaluminoxane solutions (IBAO) were prepared analogously except in n-heptane instead of in toluene.

Ethylene Oligomerization (Examples 1 - 15 and Comparisons 1-4

All reactions in Table I, unless otherwise noted, were carried out using the following exemplary procedures in which the specific process parameters and results described are those of Example 4.

Into a 300 ml Parr reactor equipped with a stirring shaft, a thermocouple, a dip tube and a cooling coil was charged in a drybox a mixture of (9-NMe-3)CrCl₃ (33 mg, 0.1 mmol), pentadecene (0.36 g, as internal reference for GC analysis), and toluene (100 ml). Into a 75 ml charging-bomb, which was connected to the dip tube of the Parr reactor at one end, was charged the above-prepared NHAO in toluene (7.53 g solution, 8.0 mmol Al). After sealing, the charging-bomb-connected reactor was transferred out of the drybox, connected to an ethylene cylinder at the other end of the charging-bomb, and heated to 105° C. Catalyst component mixing was carried out by pressing the NHAO solution in the charging-bomb into the reactor using ethylene gas, and in the meantime, the reactor was pressurized. The ethylene oligomerization reaction proceeded immediately at 105° C under 425 psig ethylene pressure and was continued for 30

minutes with constant ethylene feeding to maintain the pressure. The reaction was then terminated by pressing an aqueous solution of potassium hydroxide into the reactor to deactivate the catalyst. Ethylene consumption was 32 grams as determined by weighing the ethylene cylinder. The reactor was then cooled to $<10^{\circ}\text{C}$, vented and a sample was withdrawn for capillary GC analysis which showed a product distribution (weight percent) as follows: C_4 :9.4%, C_6 :39.3%, C_8 :10.0%, C_{10} :8.5%, C_{12} :6.9%, C_{14} :6.0%, C_{16} :5.0%, C_{18} :4.0%, C_{20+} :10.9%. The weight of C_8 - C_{18} fractions was used to calculate Schulz-Flory distribution coefficient β ($=0.41$) by fitting the following simplified Schulz-Flory equation:

$$X_p = \beta / (1 + \beta)^p$$

where X_p = mole fraction of C_{2p+2} olefin

The weight of C_4 and C_{20+} fractions was then obtained by extrapolation from Schulz-Flory distribution. The weight of C_6 fraction was calculated using measured response factor which was obtained from mimic experiments to simulate the operational loss. The selectivity of linear α -olefin was 85-95% with major impurities being paraffins, internal olefins and cyclic olefins.

Table I
Ethylene Oligomerization/Trimerization Reactions Catalyzed by ICrX₃/Aluminoxane System

Polyene oligomerization/oligomerization reactions catalyzed by $\text{CrCl}_3/\text{Aluminoxane}$ System

EXAMPLE NO.	CATALYST ¹ mmol	P psig	T °C	SOLVENT ²	TIME Min.	ACTIVITY mol/mol Cr/h ³	η^3	C, wt. %	
								Found	Calcd.
Effects of Temperature and Pressure									
1	(9-NMe-3)CrCl ₃ /NHAO(0.86) 0.067 5.8	815	130	T	30	18,214	0.8-1.1	46	-
2	(9-NMe-3)CrCl ₃ /NHAO(0.86) 0.067 5.8	840	115	T	30	31,071	0.39	30	10
3	(9-NMe-3)CrCl ₃ /NHAO(0.86) 0.05 4.0	540	115	T	30	21,429	0.56	46	12
4	(9-NMe-3)CrCl ₃ /NHAO(0.86) 0.1 8.0	425	105	T	30	22,857	0.41	39	10
5	(9-NMe-3)CrCl ₃ /NHAO(0.86) 0.067 6.0	230	95	T	30	17,143	0.30	37	6
Comparison 1	(9-NMe-3)CrCl ₃ /IBAO(0.88) 0.1 6.0	540	30	CB	30	1,948	0 (polymer only)		
Type of Aluminoxanes									
6	(9-NMe-3)CrCl ₃ /IBAO(0.94) 0.1 10.0	440	105	T	30	8,571	0.40	40	9
7	(9-NMe-3)CrCl ₃ /IBAO(0.94)/TNHA 0.1 8.0 2.0	440	105	T	30	18,571	0.42	36	10
8	(9-NMe-3)CrCl ₃ /IBAO(0.94)/TEA 0.1 6.0 1.5	540	115	CB	30	7,929	0.44	36	9
9	(9-NMe-3)CrCl ₃ /MAO(0.50) 0.1 6.0	550	115	CB	30	1,714	0.1-0.3	31	-

Table I - (Continued)

EX. NO.	CATALYST ¹ mmol	P psig	T °C	SOLVENT ²	TIME Min.	ACTIVITY mol/mpl Cr/h	β^3	C ₆ wt. % ⁴	
								Found	Calcd.
Effects of Solvent									
10	(9-NMe-3)CrCl ₃ /IBAO(0.94)/TNHA 0.1 8.0 2.0	450	115	CB	30	8,571	0.49	44	11
11	(9-NMe-3)CrCl ₃ /NHAO(0.86) 0.1 8.0	560	115	H	30	6,429	0.66	52	16
12	(9-NMe-3)CrCl ₃ /NHAO(0.86) 0.067 5.8	820	115	MCH	30	20,256	0.50	35	12
Type of Chromium Compound									
Comparison 2	(9-NH-3)CrCl ₃ /NHAO(0.86) 0.1 10.0	430	105	T	5	69,231	0 (polymer only)		
Comparison 3	CrCl ₃ ·3Py/NHAO(0.86) 0.1 8.0	420	105	T	30	12,143	0 (polymer only)		
13	(9-NMe-3)CrBr ₃ /IBAO(0.94)/TEA 0.1 6.0 1.5	505	115	CB	30	3,571	0.2-0.4	26	-
Comparison 4	(9-S-3)CrCl ₃ /IBAO(0.83) 0.1 6.0	520	115	CB	60	low (some polymer produced)			
Manner of Catalyst Component Mixing									
14	(9-NMe-3)CrCl ₃ /IBAO(0.94)/TNHA 0.1 8.0 2.0	430	115	T	50	3,857	0.69	43	12
15	(9-NMe-3)CrCl ₃ /NHAO(0.94)/TNHA 0.1 8.0 2.0	440	115	T	30	10,714	0.85	49	15

Table I - Page 3

1. 9-NMe-3 = 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane, 9-NH-3 = 1,4,7-triazacyclononane.
 9-S-3 = 1,4,7-trithiacyclononane.
 NHAO = n-hexylaluminum, IBAO = isobutylaluminum.
 The number in the parentheses represents the hydrolysis ratios.
 TEA = triethylaluminum, THHA = tri-n-hexylaluminum.
 ly = pyridine
2. T = toluene, CB = chlorobenzene, H = heptane, MCH = methylcyclohexane.
3. β : Schulz-Flory distribution coefficient.
 Some reactions gave product distribution not following the Schulz-Flory rule. In those cases, a range of β was used to represent the product distribution between C_4 and C_{10} (usually, β decreases as chain length becomes longer and, as a result, C_n wt. % (calcd) could not be calculated.
4. C_n wt. % (found) = amount of C_n found/ethylene consumption.
 C_n wt. % (calcd) = amount of C_n calculated from the Schulz-Flory equation/ethylene consumption.
5. Moles of ethylene per mole of chromium per hour.

For comparison with Example 15, Example 14 was carried out with a time lag of about 20 minutes between catalyst component mixing at room temperature (in the absence of ethylene) and ethylene reaction at 115°C.

Comparison 1 shows that for any given system at too low a temperature, only polymer results. Comparisons 2-4 show the need for alkyl substitution of the heteroatoms to provide an effective coordinating polydentate ligand in the chromium complex which provides oligomerization rather than polymerization. Oligomerization is believed to result from the difficult access of ethylene to the active catalyst sites which is afforded by such polydentate ligands. The amount of C_6 actually produced (trimerization) is, as shown by

the last two columns in Table I, much greater than what is predicted by calculation. Also, the process of the invention favors the production of lower carbon number products compared to the prior art chain growth process on aluminum alkyls which provides products with a Poisson distribution of carbon numbers. When the prior art process is operated to peak the Poisson distribution at the lower carbon numbers (C_6 - C_8) the products still include large amounts of the long chain olefin ($C_{10}+$) and such products contain significant amounts of undesirable vinylidene isomers of such long chain olefins.

Claims

1. A process for preparing α -olefins, said process comprising oligomerizing ethylene in the presence of a catalyst comprising (a) a chromium complex containing a coordinating polydentate ligand and, (b) an aluminoxane, in an organic solvent.
2. The process of claim 1 wherein said chromium complex has the formula $LCrX_3$ or $LCrX_2$ where L is the coordinating polydentate ligand and X represents anions which can be the same or different.
3. The process of claim 2 wherein L is a cyclic polyamine ligand represented by A-NR-B, where R is a C_1 to C_{10} alkyl or a C_6 to C_{20} aryl group, A is an integer from 9 to 18 and B is an integer from 3 to 6, or a poly(pyrazolyl)borate anion of the type $RB(P_z)_3$ where R is a C_1 to C_{10} alkyl group and P_z is a pyrazole or a substituted pyrazole.
4. The process of claim 3 wherein said ligand is a 1,4,7-trialkyl-1,4,7-triazacyclononane.
5. The process of claim 1 wherein the oligomerization is conducted at a temperature of from 35° to 200° C and at an ethylene pressure of from atmospheric to 3000 psig.
6. The process of claim 1 wherein the catalyst is formed by combining the chromium complex and the aluminoxane in an ethylene atmosphere.
7. A catalyst comprising (a) a chromium complex containing a coordinating polydentate ligand and (b) an aluminoxane.
8. The catalyst of claim 7 wherein said chromium complex has the formula $LCrX_3$ or $LCrX_2$ where L is the coordinating polydentate ligand and X represents anions which can be the same or different.
9. The catalyst of claim 8 wherein L is a cyclic amine ligand represented by A-NR-B, where R is a C_1 to C_{10} alkyl or a C_6 to C_{20} aryl group, A is an integer from 9 to 18 and B is an integer from 3 to 6, or a poly(pyrazolyl)borate anion of the formula $RB(P_z)_3$ where R is a C_1 to C_{10} alkyl group and P_z is a pyrazole or a substituted pyrazole.
10. The catalyst of claim 9 wherein said ligand is a 1,4,7-trialkyl-1,4,7-triazacyclononane.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Publication number:

0 537 609 A3

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application number: **92117109.6**

(51) Int. Cl.⁵: **C07C 2/32**

(22) Date of filing: **07.10.92**

(30) Priority: **16.10.91 US 777137**

(43) Date of publication of application:
21.04.93 Bulletin 93/16

(84) Designated Contracting States:
BE DE FR GB IT

(88) Date of deferred publication of the search report:
16.06.93 Bulletin 93/24

(71) Applicant: **ETHYL CORPORATION**
451 Florida Boulevard
Baton Rouge, Louisiana 70801(US)

(72) Inventor: **Wu, Feng-Jung**
11580 Perkins Road
Baton Rouge, Louisiana 70801(US)

(74) Representative: **Sandmair, Kurt, Dr. Dr. et al**
Patentanwälte Schwabe, Sandmair, Marx
Stuntzstrasse 16
W-8000 München 80 (DE)

(54) **Ethylene oligomerization.**

(57) Alpha-olefins enriched in 1-hexene are prepared by oligomerizing ethylene in the presence of a catalyst comprising (a) a chromium complex containing a coordinating polydentate ligand and, (b) an aluminosilane, in an organic solvent.

EP 0 537 609 A3



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number

EP 92 11 7109 .

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl.5)
X A	EP-A-0 237 079 (UNION CARBIDE) * page 2, line 6 - page 11, line 6; claims; examples * -----	1-2,5-8 3-4,9-10	C07C2/32
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl.5)
			C07C B01J
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 14 APRIL 1993	Examiner ZERVAS B.
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document I : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document			

EPO FORM 1503 03.82 (P0401)



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁷ : C07C 2/32, C10G 50/02	A1	(11) International Publication Number: WO 00/34211 (43) International Publication Date: 15 June 2000 (15.06.00)
(21) International Application Number: PCT/GB99/04010 (22) International Filing Date: 1 December 1999 (01.12.99) (30) Priority Data: 9826755.2 4 December 1998 (04.12.98) GB (71) Applicant (for all designated States except US): BP CHEMICALS LIMITED [GB/GB]; Britannic House, 1 Finsbury Circus, London EC2M 7BA (GB). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): JONES, Michael, David [GB/GB]; 23 Westwood Road, Beverley, East Yorkshire HU17 8EN (GB). GRIMM, Seifried [DE/CH]; Neudorfstrasse 15, CH-8050 Zurich (CH). KEIM, Wilhelm [DE/DE]; Brüsseler Ring 99, D-52074 Aachen (DE). WASSERSCHIED, Peter [DE/DE]; Grevenbroicher Strasse 2, D-50829 Köln (DE). (74) Agent: COLLINS, Frances, Mary; BP International Limited, Patents & Agreements, Chertsey Road, Sunbury on Thames, Middlesex TW16 7LN (GB).		(81) Designated States: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW). Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published <i>With international search report.</i>
(54) Title: OLIGOMERISATION PROCESS (57) Abstract <p>A process for the oligomerisation of C8–C36 alpha–olefins to give a polyolefin product comprising trimer which process comprises contacting the C8–C36 alpha–olefin with a catalyst in a solvent at a temperature below 20 °C wherein the catalyst comprises a complex of a chromium compound and a 1,3,5–triazacyclohexane and the polyolefin product comprises at least 70 mole% of trimer. The polyolefin product can be catalytically hydrogenated to lubricating oils.</p>		

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece	ML	Mali	TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	MN	Mongolia	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MR	Mauritania	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexico	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NL	Netherlands	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norway	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NZ	New Zealand	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	PL	Poland		
CM	Cameroon	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakhstan	RO	Romania		
CU	Cuba	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
CZ	Czech Republic	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Germany	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
DK	Denmark	LR	Liberia	SG	Singapore		
EE	Estonia						

OLIGOMERISATION PROCESS

This invention relates to a process for oligomerising olefins and, in particular, to a process for the trimerisation of olefins using catalyst compositions comprising a source of chromium.

Methods of oligomerising unsaturated hydrocarbons including *inter alia* trimerising olefins using chromium containing catalysts are well known. For example, EP-A-0780353 describes a process for oligomerising olefins using a catalyst system comprising a chromium source, a pyrrole-containing compound and a metal alkyl. The catalyst system is supported on an inorganic oxide. Suitable trimerisation olefins are disclosed as C2-C30 olefins e.g ethylene, propylene, the butenes, 1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-heptene, the four normal octenes, the four normal nonenes, vinylcyclohexane and mixtures thereof. More specifically, this reference discloses the trimerisation of ethylene to 1-hexene, 1,3-butadiene to 1,5-cyclooctadiene, or the co-trimerisation of ethylene and hexene to form 1-decene or 1-tetradecene.

US 5137994 describes a method of producing a copolymer of ethylene and 1-hexene in which ethylene is simultaneously trimerised to 1-hexene which is copolymerised with further aliquots of ethylene in the presence of a bis-triarylsilyl chromate compound.

US 5087789 describes the oligomerisation of propylene and/or ethylene in the presence of a chromium catalyst on an aluminophosphate support and a selectivity modifier.

In an article entitled "Selective Trimerization of Olefins with 1,3,5-Triazacyclohexane Complexes of Chromium" by Randolph D Köhn et al based on a

presentation at "The XVIIIth International Conference on Organometallic Chemistry" held in Munich, Germany on 16-21 August 1998, the authors propose a mechanism for the trimerisation of 1-hexene using a 1,3,5-triazacyclohexane chromium catalyst activated with MAO.

5 Surprisingly, it has now been found that alpha-olefins having 8 to 36 carbon atoms can be oligomerised using a chromium based catalyst under specific reaction conditions to give a product predominating in trimers. The improved selectivity to trimers allows the product to be hydrogenated to lubricating oils.

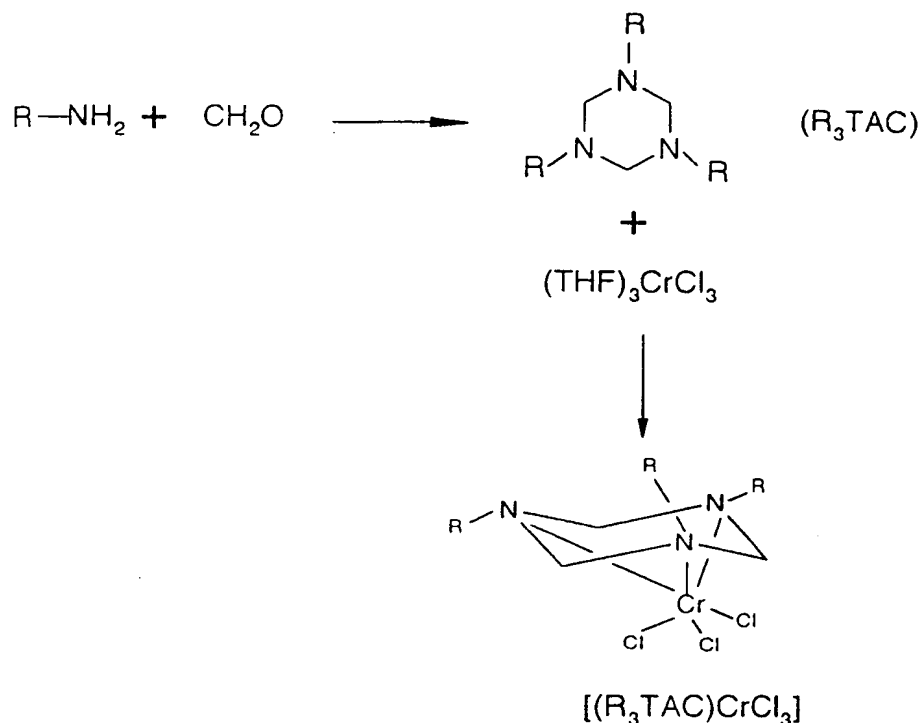
 Accordingly, the present invention provides a process for the oligomerisation of
10 C8-C36 alpha-olefins to give a polyolefin product comprising trimer which process comprises contacting the C8-C36 alpha-olefin with a catalyst in a solvent at a temperature below 20°C wherein the catalyst comprises a complex of a chromium compound and a 1,3,5-triazacyclohexane and the polyolefin product comprises at least 70 mole% of trimer.

15 By trimer is meant a polyolefin product formed by the reaction of three alpha-olefin molecules. For example, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene can trimerise to give olefin products containing 24, 30 and 36 carbon atoms respectively.

 The alpha-olefin that may be trimerised according to the process of the present invention preferably has 10 or more carbon atoms and more preferably has from 10-30
20 carbon atoms. The alpha-olefin may be a straight or branched chain olefin. Specific examples of suitable alpha-olefins include octene-1, decene-1, dodecene-1, hexadecene-1, octadecene-1 and eicosene.

 The process of the present invention selectively converts an alpha-olefin to trimers. The selective conversion of alpha-olefin to trimer is preferably at least 80 mol%
25 e.g 80-99 mol%, preferably at least 90 mol%, more preferably at least 95 mol%, especially at least 98 mol%. The yields of dimers, tetramers or other oligomers are reduced compared with known oligomerisation processes.

 The trimerisation catalyst used in the process of the present invention is a complex of a chromium compound and a 1,3,5-triazacyclohexane (hereinafter referred to
30 as a chromium/triazacyclohexane catalyst). Preparation of such a complex is illustrated in the reaction scheme given below:-



The 1,3,5-triazacyclohexane may be prepared by known processes in the art e.g. by reacting a primary amine with formaldehyde. In the above reaction scheme the R group of the primary amine is suitably a hydrocarbyl group, such as an alkyl, cycloalkyl, aryl, alkaryl or aralkyl group. The hydrocarbyl group may have from 6 to 12 carbon atoms. Preferably, the hydrocarbyl group is selected from a dimethyl hexyl, n-octyl, methyl benzyl, dimethyl undecanyl and n-dodecanyl group. The R group in the 1,3,5-triazacyclohexane compound will correspond to the R group in the reactant amine. For example, where n-octyl amine is used as the amine reactant i.e. where R is n-octyl, the 1,3,5-triazacyclohexane compound produced will be tri-n-octyl-1,3,5-triazacyclohexane. This 1,3,5-triazacyclohexane compound will hereafter be abbreviated as "R₃TAC" for convenience.

To produce a chromium complex of R₃TAC, R₃TAC is reacted with a chromium compound in the presence of a solvent. Suitable chromium compounds include those chromium compounds having labile ligands e.g. chromium halides such as chromium chlorides having labile ligands. Suitable labile ligands are those capable of being replaced by R₃TAC e.g. tetrahydrofuran (THF). A suitable chromium compound is e.g. a complex of tetrahydrofuran with chromium trichloride ((THF)₃CrCl₃).

The solvent used for carrying out the reaction of R_3TAC with the chromium compound is suitably a saturated hydrocarbon e.g. an aliphatic or aromatic hydrocarbon. Preferably, the saturated hydrocarbon is n-hexane, cyclohexane, benzene or toluene. The reaction may be carried out by refluxing a solution containing the chromium compound and the R_3TAC . The resultant $(R_3TAC)chromium$ complex can be recovered by removing the solvent under vacuum and purifying the product by column chromatography. In the above reaction scheme $(THF)_3CrCl_3$ is refluxed with R_3TAC in e.g. equimolar amounts. The final chromium complex obtained and usable as a catalyst in the trimerisation process of the present invention is $(R_3TAC)CrCl_3$.

In the oligomerisation process of the present invention the alpha-olefin is contacted with a $(R_3TAC)chromium$ complex in the presence of a solvent. The catalyst may be activated by a modifier such as an alkyl alumoxane. Preferably, the alumoxane is methyl alumoxane (MAO). The solvent is suitably a saturated hydrocarbon or an aromatic solvent which does not actively participate in the reaction. Examples of solvents that may be used include n-hexane, n-heptane, cyclohexane, benzene, toluene and the xylenes. The contacting of the alpha-olefin and the chromium/triazacyclohexane catalyst is suitably carried out in an atmosphere inert under the process conditions such as eg nitrogen, argon and the like.

The oligomerisation process is carried out at relatively low temperatures of less than $20^{\circ}C$, suitably in the range from about $-30^{\circ}C$ to $+20^{\circ}C$, preferably in the range from about -25 to $+5^{\circ}C$, eg $0^{\circ}C$. At temperatures of the order of about $0^{\circ}C$, the trimerisation reaction goes through to completion with minimum deactivation of the chromium/triazacyclohexane catalyst.

The process of the present invention may be carried out by initially mixing a solution of the alpha-olefin and the chromium/triazacyclohexane catalyst, cooling this solution down and then gradually adding a solution of the catalyst modifier to this mixture whilst allowing the reaction mixture to warm up. During the warming up of the reaction mixture, it may change colour. The reaction mixture so formed is then neutralised by the addition of a strong acid, eg hydrochloric acid thereto. This results in a biphasic mixture comprising an aqueous and an organic phase. The biphasic mixture is separated eg using a centrifuge to recover the organic phase. The organic phase is dried and the mol % of trimers in the polyolefin product is determined e.g. by gas

chromatography.

The polyolefin product may then be catalytically hydrogenated to form lubricating oils. The hydrogenation may be carried out in solution. The catalyst may be any suitable hydrogenation catalyst, but is preferably, a palladium catalyst supported on activated carbon or a Raney nickel catalyst. The hydrogenation is suitably carried out at elevated pressure, eg from about 2000-10000 KPa, preferably from about 4500-8000 KPa. The hydrogenation reaction is suitably carried out at a temperature in the range from 15-200°C, preferably from about 30-70°C. The duration of the hydrogenation reaction may be a few minutes to several days. After the hydrogenation reaction is complete, the reaction mixture is cooled down, depressurised and the solvent used removed by vacuum distillation. The purity of the hydrogenated product can be determined by gas chromatography and the viscosity of the resulting lubricant measured by rotary viscosimetry.

The nature of the hydrocarbonyl group, R, in a catalyst complex such as $(R_3TAC)CrCl_3$ does not seem to affect or influence the selectivity to the desired trimers but it does have some effect on the distribution of isomers in the trimeric product. This enables the viscosity of the lubricating oil to be controlled.

The process of the present invention is further illustrated with reference to the following Examples:

A. Catalyst preparation

Chromium compounds L_3CrCl_3 (where L_3 represents a tridentate ligand) are prepared by refluxing a solution of 0.1 mmol of a ligand L_3 and 0.1 mmol $(THF)_3CrCl_3$ (where THF represents a tetrahydrofuran group) in toluene (10 ml) for 1 hour. The solvent is thereafter removed under vacuum and the resultant chromium complex of THF is purified using column chromatography.

B. Catalytic Experiments – General Procedure

General: All experiments were carried out under argon as the inert gas atmosphere using standard Schlenk-technique.

Catalysis experiments: A chromium compound, L_3CrX_3 (where X is a halogen, 0.05 mmol) were dissolved in toluene (10 ml). An internal standard (n-heptane, cyclohexane) was added where indicated to the resulting purple solution. 10 ml of the olefin to be trimerised were added and the reaction mixture was cooled down to -25°C using a

cooling bath. An MAO (methyl alumoxane) solution (10% in toluene, 5.0 mmol, ex Witco) was added dropwise to the above purple solution via a syringe. The reaction mixture was then allowed to warm up in a second bath to reaction temperature of 0°C so as to commence the trimerisation reaction and was stirred for the specified reaction time.

- 5 During the warming up, the mixture turned from purple to blue to green. The green solution was active in trimerisation of olefins. As the solution turns into brownish the activity decreases.

Workup: An aqueous solution of 2N HCl (10 ml) was added to the reaction mixture.

- 10 The resulting biphasic mixture comprising an aqueous and an organic phase was separated using a centrifuge. The organic phase was recovered, dried and the conversion was determined using Gas Chromatography.

The results of these Examples are summarised in Tables 1.1 and 1.2 below in which the following abbreviations have been used:

- Me₂Hex - Dimethyl hexyl
15 Oc - n-Octyl
MAO - Methyl alumoxane

Catalytic experiments

Table. 1.1: Reaction Conditions:

Run No.	1	2
ligand	(Oc) ₃ TAC	(Me ₂ Hex) ₃ TAC
n (L ₃ CrCl ₃) (mmol)	0.05	0.05
n MAO (mmol)	5.00	5.00
Standard (g)	n-heptane (0.45)	n-heptane (1.01)
Starting material (ml)	1-decene (10)	1-dodecene (20)
Solvent (ml)	toluene (10)	toluene (9)
Temp. (°C)	0	0

Table.1.2 Results

Run No.	1			
Time (hours)	3	23	48	
m (dimer)	0	0.01	0.03	
m (trimer)	0.02	2.4	7.71	
m (tetramer)	0	0	0	
mol% trimer *	100	98	92	

Run No.	2			
Time (hours)	0.4	2	4	16.5
m (dimer)	0	0	<0.01	<0.01
m (trimer)	0.19	0.57	5.17	7.00
m (tetramer)	0	0	0	0
mol% trimer *	99	99	95	93

5

* based on the mol % of dimers and tetramers formed.

Hydrogenation experiments:

Trimers of 1-decene and 1-dodecene prepared by the process of the present invention using different chromium/triazacyclohexane catalysts were hydrogenated to lubricating oils. Any solvents and internal standards used were removed from the trimer product by vacuum distillation. The residual organic phase was diluted with the same amount of cyclohexane and a hydrogenation catalyst (Pd on activated carbon, 5 % Pd, ex Fluka, 0.01 g for 1 g of the trimerised product) was suspended in the solution of the organic phase in an autoclave. The autoclave was pressurised with hydrogen (7000 KPa (70 bar)) and heated up to 50°C for 18 hours. The reaction mixture was then cooled down to room temperature, the autoclave was depressurised, and the solvent was removed by vacuum distillation. The purity of the products was determined by Gas Chromatography and the viscosity thereof by rotary viscosimetry (ISO 3104: 1994). The viscosity, viscosity index (VI) and pour points of the lubricating oils are given in Table 2 below. In

the Table the C36 alkene product was obtained by the trimerisation of 1-dodecene and the C30 alkene products were obtained by the trimerisation of 1-decene. Table 2 also shows the viscosity, viscosity index (VI) and pour point measurements of polyalpha-olefin (PAO) lubricating oils. The PAO's are prepared by hydrogenation of the olefinic product resulting from the conventional oligomerisation of alpha-olefins using a BF₃-alcohol catalyst. In Table 2, PAO(Feluy) is a commercially available polyalphaolefin from Feluy under the tradename Durasyn 164. From Table 2 it can be seen that the lubricating oils of the present invention have higher i.e. superior viscosity index (VI) than the polyalpha-olefins lubricating oils prepared by conventional processes. In the Table the following abbreviations were used:

Me₂Hex 1,5-dimethylhexyl
 EtHex 2-ethylhexyl
 Bz Benzyl

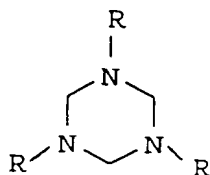
Table 2

Lubricating Oil	Catalyst	Viscosity 40° C (cSt)	Viscosity 100° C (cSt)	VI	Pour Point micro
PAO	BF ₃ -alcohol	17.5	4.0	124	-72
PAO (Feluy)	BF ₃ -alcohol	17.0	3.9	120	-65
C36 alkene	(Me ₂ Hex) ₃ TACCl ₃ /MAO	18.3	4.3	150	-30
C30 alkene	(Me ₂ Hex) ₃ TACCl ₃ /MAO	12.2	3.2	126	-69
C30 alkene	(EtHex) ₃ TACCl ₃ /MAO	13.0	3.3	131	not measured
C30 alkene	(Me ₂ Hex) ₃ TACCl ₃ /MAO	11.8	3.1	130	not measured
C30 alkene	(Bz) ₃ TACCl ₃ /MAO	12.3	3.2	126	not measured
C30 alkene	(Bz) ₃ TACCl ₃ /co-MAO	12.1	3.2	137	-60

Claims:

1. A process for the oligomerisation of C8-C36 alpha-olefins to give a polyolefin product comprising trimer which process comprises contacting the C8-C36 alpha-olefin with a catalyst in a solvent at a temperature below 20°C wherein the catalyst comprises a complex of a chromium compound and a 1,3,5-triazacyclohexane and the polyolefin
5 product comprises at least 70 mole% of trimer.
2. A process according to claim 1 wherein the C8-C36 alpha-olefin is selected from the group consisting of octene-1, decene-1, dodecene-1, hexadecene-1, octadecene-1 and eicosene
3. A process according to claim 1 or claim 2 wherein the polyolefin product
10 comprises at least 80% of trimer.
4. A process according to claim 3 wherein the polyolefin product comprises at least 90% of trimer.
5. A process according to any one of claims 1 to 4 wherein the 1,3,5-triazacyclohexane is of the formula

15



20

wherein R is a hydrocarbyl group.

6. A process according to claim 5 wherein R is selected from the group consisting

of dimethylhexyl, n-octyl, methylbenzyl, dimethylundecanyl and n-dodecanyl

7. A process according to any one of claims 1 to 6 wherein the catalyst is a complex of a 1,3,5-triazacyclohexane and a chromium halide

8. A process according to claim 7 wherein the chromium halide is a chromium chloride.

9. A process according to any one of claims 1 to 8 wherein the catalyst additionally comprises an alkyl alumoxane.

10. A process according to any one of claims 1 to 9 wherein the process is carried out at a temperature of from -25 to 5°C

11. A polyolefin product produced by the process of any one of claims 1 to 10

12. A process for producing a lubricating oil wherein said process comprises catalytically hydrogenating a polyolefin product produced by any one of claims 1 to 10

13. Use of a polyolefin product produced according to any one of claims 1 to 10 in the manufacture of a lubricating oil.

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

P 99/04010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C2/32 C10G50/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 744 677 A (WU FENG-JUNG) 28 April 1998 (1998-04-28) claims	1
A	EP 0 583 072 A (BP CHEMICALS) 16 February 1994 (1994-02-16) claims	12, 13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 March 2000

Date of mailing of the international search report

15/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Geyt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tion on patent family members

1a) Application No

GB 99/04010

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5744677	A	28-04-1998	US 5968866 A	19-10-1999
			US 5550305 A	27-08-1996
			US 5811618 A	22-09-1998
			CA 2079399 A	17-04-1993
			DE 69212761 D	19-09-1996
			DE 69212761 T	02-01-1997
			EP 0537609 A	21-04-1993
			JP 5221882 A	31-08-1993
EP 0583072	A	16-02-1994	CA 2100704 A	29-01-1994
			CN 1081705 A, B	09-02-1994
			DE 69315274 D	02-01-1998
			DE 69315274 T	12-03-1998
			DK 583072 T	22-12-1997
			JP 6172759 A	21-06-1994
			NO 932705 A	31-01-1994
			US 5382739 A	17-01-1995
			ZA 9305130 A	16-01-1995

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 06 JUL 2001

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050721	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02660	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 25/03/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 29/03/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07F11/00		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 7 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 21/09/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 04.07.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Masson, J-P Tel. Nr. +49 89 2399 8728 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-25 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-7 mit Telefax vom 05/06/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☒ Ansprüche, Nr.: 2, 3, 4, 9, 10
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

THIS PAGE BLANK (115P10)

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	

- 2. Unterlagen und Erklärungen**
siehe Beiblatt

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

- 1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)**

und / oder

- 2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)**

siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkten V und VI

Die folgenden im internationalen Recherchenbericht angegebenen Dokumente wurden für die Prüfung der vorliegenden Anmeldung als relevant betrachtet. Ihre Numerierung wird während des ganzen Verfahrens beibehalten :

D1: CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, no. 18, 2. November 1998 (1998-11-02) & JP 10 231317 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD., JAPAN) 2. September 1998 (1998-09-02)

D2: EP-A-0 537 609 (ETHYL CORP) 21. April 1993 (1993-04-21) in der Anmeldung erwähnt

D3: WO 00 34211 A (BP CHEMICALS LIMITED, UK) 15. Juni 2000 (2000-06-15)

I. Neuheit

- I.1 Das Dokument D1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren aus α -Olefinen in Gegenwart eines Katalysators, erhältlich aus einem Vanadium- oder Chromkomplex der Formel MCl_3L ($M = V, Cr$) und einem Aluminiumalkyl. Bei dem Ligand L handelt es sich entweder um 1,3,5-Tri(isopropyl)-1,3,5-triazacyclohexan oder um 1,3,5-Tri(methyl)-1,3,5-triazacyclohexan, welche Liganden unter den Umfang der im Anspruch 1 angegebenen Formel (I) fallen (mit $R^1-R^3 =$ Isopropyl oder Methyl und $R^4-R^9 = H$). Von diesen Katalysatorsystemen unterscheidet sich aber der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung dadurch, daß die erfindungsgemäßen Oligomerisierungskatalysatoren einen unterschiedlichen aktivierenden Zusatzstoff enthalten. Durch die Erläuterung dieses Merkmals (d.h. durch die Einfügung des Gegenstandes des ursprünglichen Anspruchs 2 in neuen Hauptanspruch 1) ist der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gegenüber D1 neuheitlich abgegrenzt worden. **Daher kann der Gegenstand der Ansprüche 1-4 als neu gegenüber dem Inhalt von D1 erachtet werden.**

Folglich ist das Verfahren zur Herstellung von Oligomeren durch Verwendung eines der erfindungsgemäßen Katalysatoren auch als neu gegenüber D1 zu betrachten. **Somit kann die Neuheit des Gegenstandes des Anspruchs 7 gegenüber D1**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

auch anerkannt werden.

Die Verbindungen, die in den Ansprüchen 5 und 6 beansprucht werden, betreffen bestimmte Ausführungsbeispiele der erfindungsgemäß verwendeten Chromkomplexe, die im Dokument D1 nicht offenbart sind. **Daher kann der Gegenstand der Ansprüche 5 und 6 auch als neu gegenüber dem Inhalt von D1 erachtet werden.**

- I.2 Im Dokument D2 wird ein Verfahren zur Herstellung von Oligomeren, wobei der Katalysator aus einem Alumoxan und einem Chromkomplex erhältlich ist, welcher Komplex einen koordinierenden Polydentatliganden trägt. Von diesem Katalysator unterscheidet sich der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung dadurch, daß der Polydentatligand des erfindungsgemäß verwendeten Chromkomplexes nur 1 Kohlenstoffatom statt 2 in den Liganden von D2 (s. Seite 3, Zeilen 43-53) zwischen den koordinierenden Stickstoffatomen enthält (Triazacyclohexan, erfindungsgemäß, und Triazacyclononan in D2). **Daher kann der Gegenstand der Ansprüche 1-8 und 11- 12 als neu gegenüber dem Inhalt von D2 erachtet werden.**

- I.3 Da das Dokument D3 nach dem Anmeldungsdatum (25.03.00) der vorliegenden Anmeldung veröffentlicht wurde, wird besagtes Dokument nicht als Stand der Technik unter Rule 64.1 PCT betrachtet.

Die Neuheit des Gegenstandes der vorliegenden Ansprüche wird aber von dem Inhalt von D3 vorweggenommen, da das besagte Dokument die Verwendung eines ähnlichen Katalysatores für die selbe Reaktion beschreibt. Daher wäre D3 im Rahmen eines eventuellen regionalen europäischen Verfahrens ein Dokument, welches unter Art. 54(3) EPÜ fiele.

- I.4 Zusammenfassend ist festzustellen, daß die neuen Ansprüche 1-7, nach den vom Anmelder durchgeführten Änderungen, den Anforderungen des Art. 33(2) PCT entsprechen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

II. Erfinderische Tätigkeit

Die von der Anmeldung zu lösende Aufgabe kann so angesehen werden, kostengünstig erhältliche und beständige Oligomerisierungskatalysatoren bereitzustellen, welche eine hohe Aktivität und eine gute Selektivität bezüglich niedermolekularen Oligomeren aufweisen.

Das Dokument D1, das als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren aus α -Olefinen in Gegenwart eines Katalysators, erhältlich aus einem Aluminiumalkyl und einem Vanadium- oder Chromkomplex der Formel MCl_3L ($M = V, Cr$) mit 1,3,5-Tri(isopropyl)-1,3,5-triazacyclohexan oder 1,3,5-Tri(methyl)-1,3,5-triazacyclohexan als Ligand L.

Die in der Anmeldung für die obengenannte Aufgabe vorgeschlagene Lösung besteht darin, Chromkomplexe der Formel $CrCl_3L$ herzustellen, in denen L für ein 1,3,5-Triazacyclohexan steht, und sie in einem Katalysatorsystem einzusetzen, in dem diesen Komplexen ein aktivierender Zusatzstoff zugegeben wird, welcher Zusatzstoff entweder in einem ggf. substituierten fünfgliedrigen aromatischen N-Heterocyclus und einem Aluminiumalkyl oder in einem Alkylalumoxan besteht.

Durch die vom Anmelder vorgebrachte Beweisführung ist nachgewiesen worden, daß die erfindungsgemäßen Oligomerisierungskatalysatoren unerwartete Vorteile gegenüber den nächstliegenden Katalysatorsystemen von D1 hervorrufen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und den dabei verwendeten erfindungsgemäßen Katalysatoren lassen sich nämlich höhere Selektivitäten und Ausbeuten, insbesondere an Olefinen mit 6 Kohlenstoffatomen, erzielen.

In keinem Dokument des obengenannten Standes der Technik ist irgendein Hinweis zu finden, daß die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme solche Vorteile hervorrufen könnten. **Daher beruht der Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gemäß neuen Ansprüchen 1-7 auf einer erfinderischen Tätigkeit** und diese Ansprüche entsprechen somit den Anforderungen des Art. 33(3) PCT.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Zu Punkt VII

Beim Eintreten ins regionale Europäische Verfahren sollte das Dokument D1 in der Beschreibung erwähnt und kurz diskutiert werden (Regel 27(1b) EPÜ).

Zu Punkt VIII

Die folgenden Einwände betreffs mangelnder Klarheit sollten im Rahmen eines zukünftigen regionalen Europäischen Verfahrens behandelt werden.

1. Die Beschreibung soll an die neuen geänderten Ansprüche angepaßt werden. Dies gilt für jede der durchgeführten Änderungen, dementsprechend sollte die Beschreibung wie folgt überarbeitet werden :
 - der Wortlaut des neuen Anspruchs 1 sollte an dem einschlägigen Teil der Beschreibung den ursprünglichen Wortlaut ersetzen (Seite 1, Zeilen 6-27);
 - in den Ansprüchen 2 und 3 ist die Mindestzahl der Kohlenstoffatome in den beanspruchten Aralkygruppen korrigiert worden aber der festgestellte Fehler sollte an dem einschlägigen Teil der Beschreibung auch korrigiert werden (s. Seite 4, Zeilen 1, 24 und 26).Es wird darauf verwiesen, daß die Bestimmungen des Art. 123(2) EPÜ bei allen Änderungen beachtet werden müssen.
2. Wie es vom Anmelder vorgeschlagen wurde, sollte die beschreibende Stütze für den neuen Anspruch 7 gemäß dessen Wortlaut an der Seite 13 (s. Zeilen 5-10) der Beschreibung eingefügt werden, damit die Beschreibung und der besagte Anspruch übereinstimmen. Dabei sollten die definierten Temperatur- und Druckbereiche im Anspruch und in der Beschreibung gleich sein.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

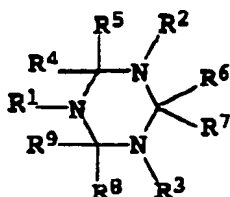
Neue Patentansprüche

1. Oligomerisierungskatalysator für Olefine, erhältlich aus

5

- a) einer Chromverbindung CrX_3 und der mindestens äquimolaren Menge, bezogen auf die Chromverbindung CrX_3 , eines Liganden L oder einem fertigen Chromkomplex CrX_3L , in denen die Gruppen X unabhängig voneinander für abstrahierbare Gegenionen stehen und L für ein 1,3,5-Triazacyclohexan der Formel I steht

10



15

I

20

in welcher die Gruppen R¹ bis R⁹ unabhängig voneinander folgende Bedeutungen haben: Wasserstoff oder Si-organische oder gegebenenfalls substituierte C-organische Gruppen mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei zwei geminale oder vicinale Reste R¹ bis R⁹ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

25

- b) mindestens einem aktivierenden Zusatzstoff aus der Gruppe:

30

- i) ein gegebenenfalls substituierter fünfgliedriger aromatischer N-Heterocyclus und mindestens ein Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können,

35

- ii) ein Alkylalumoxan.

2. Oligomerisierungskatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in dem 1,3,5-Triazacyclohexan I die Gruppen R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₇- bis C₈-Arylalkyl stehen.

40

3. Oligomerisierungskatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in dem 1,3,5-Triazacyclohexan I die Gruppen R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für gegebenenfalls sub-

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)

stituiertes C₁- bis C₁₂-Alkyl oder C₇- bis C₈-Arylalkyl stehen.

4. Oligomerisierungskatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 3,
5 dadurch gekennzeichnet, dass in dem 1,3,5-Triazacyclohexan I
die Gruppen R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander
für Wasserstoff oder Methyl stehen.
5. [(1,3,5-Tris-(2-n-propylheptyl)-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃]
10
6. [(1,3,5-Tris-(2-ethylhexyl)-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃]
7. Verfahren zur Herstellung von Oligomeren mit bis zu 30 Koh-
lenstoffatomen durch Umsetzung eines Olefins oder eines
15 Gemische von Olefinen bei Temperaturen von 0 bis 150°C und
Drücken von 1 bis 200 bar in Gegenwart eines Oligomerisie-
rungskatalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.

20

25

30

35

40

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

09/937815

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/050721	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/02660	International filing date (day/month/year) 25 March 2000 (25.03.00)	Priority date (day/month/year) 29 March 1999 (29.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07F 11/00, C07C 29/16, 2/32, B01J 31/18		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>7</u> sheets, including this cover sheet.	
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).	
These annexes consist of a total of <u>2</u> sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items:	
I <input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report
II <input type="checkbox"/>	Priority
III <input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input checked="" type="checkbox"/>	Certain documents cited
VII <input checked="" type="checkbox"/>	Certain defects in the international application
VIII <input checked="" type="checkbox"/>	Certain observations on the international application

RECEIVED
MAR 04 2002
IC 1/00

Date of submission of the demand 21 September 2000 (21.09.00)	Date of completion of this report 04 July 2001 (04.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/02660

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages 1-25, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages 1-7, filed with the letter of 05 June 2001 (05.06.2001)
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item. These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☒ the claims, Nos. 2, 3, 4, 9, 10
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/02660**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The following international search report citations are considered relevant to the examination of the present application. The same numbering will be used throughout the proceedings:

D1: CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 129, No. 18, 2 November 1998 (1998-11-02) & JP-A-10 231 317 (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD., JAPAN) 2 September 1998 (1998-09-02)

D2: EP-A-0 537 609 (ETHYL CORP) 21 April 1993 (1993-04-21), mentioned in the application

D3: WO-A-00/34211 (BP CHEMICALS LIMITED, UK) 15 June 2000 (2000-06-15).

I. Novelty

I.1 Document D1 discloses a method for producing polymers from α -olefins in the presence of a catalyst, obtainable from a vanadium or chromium complex of the formula MCl_3L ($M = V, Cr$) and an aluminium alkyl. The ligand L is either 1,3,5-tri(isopropyl)-1,3,5-triazacyclohexane or 1,3,5-tri(methyl)-1,3,5-triazacyclohexane, said ligands falling under the scope of the formula (I) indicated

THIS PAGE BLANK (USPTO)

in Claim 1 (where R^1-R^3 = isopropyl or methyl and R^4-R^9 = H). However, the subject matter of the present application differs from these catalyst systems in that the oligomerisation catalysts as per the invention contain a different activating additive. The explanation of this feature (i.e. the inclusion of the subject matter of the original Claim 2 in the new main Claim 1) delimits the subject matter of the present application over D1 in a novel manner.

Therefore, the subject matter of Claims 1-4 can be considered novel over the content of D1.

Consequently, the method for producing oligomers by using one of the catalysts as per the invention is also considered novel over D1. **Therefore, the novelty of the subject matter of Claim 7 over D1 can also be acknowledged.**

The compounds claimed in Claims 5 and 6 concern specific embodiments of the chromium complex used as per the invention, which are not disclosed in document D1. **Therefore, the subject matter of Claims 5 and 6 can also be considered novel over the content of D1.**

- I.2 Document D2 discloses a method for the production of oligomers, wherein the catalyst is obtained from an alumoxane and a chromium complex, said complex carrying a co-ordinating polydentate ligand. The subject matter of the present application differs from this catalyst in that the polydentate ligand of the chromium complex used as per the invention only contains 1 carbon atom instead of 2 in the ligands of D2 (see page 3, lines 43-53) between the co-ordinating nitrogen atoms (triazacyclohexane, as per the invention, and triazacyclononane in D2). **The subject matter of Claims 1-8 and 11-12 can therefore**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

be considered novel over the content of D2.

- I.3 Since document D3 was published after the filing date (25.03.00) of the present application, said document is not considered prior art under PCT Rule 64.1.

However, the novelty of the subject matter of the present claims is anticipated by the content of D3, since said document describes the use of a similar catalyst for the same reaction. Therefore, in the event of subsequent European proceedings, D3 would fall under EPC Art. 54(3).

- I.4 In conclusion, the new Claims 1-7, with the amendments carried out by the applicant, meet the requirements of PCT Article 33(2).

II. Inventive step

The problem to be solved by the application can be considered that of providing cost-effective and stable oligomerisation catalysts which have high activity and good selectivity with respect to low-molecular oligomers.

Document D1, considered the closest prior art, discloses a method for producing polymers from α -olefins in the presence of a catalyst, obtainable from an aluminium alkyl and a vanadium or chromium complex of the formula MCl_3L ($M = V, Cr$), with 1,3,5-tri(isopropyl)-1,3,5-triazacyclohexane or 1,3,5-tri(methyl)-1,3,5-triazacyclohexane as the ligand L.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The solution to the above-mentioned problem as proposed in the application is to produce chromium complexes of the formula CrCl_3L , in which L stands for a 1,3,5-triazacyclohexane, and to use them in a catalyst system in which these complexes are added to an activating additive, said additive consisting either of an optionally substituted five-membered aromatic N-heterocycle and an aluminium alkyl, or an alkyl alumoxane.

The evidence provided by the applicant proves that the oligomerisation catalysts as per the invention have unexpected advantages over the closest catalyst systems of D1. The method as per the invention and the catalysts used thereby as per the invention bring about higher selectivity and yields, in particular of olefins with 6 carbon atoms. None of the prior art documents contains any suggestion that the catalyst systems as per the invention can achieve such advantages. **Therefore, the subject matter of the present application as per the new Claims 1-7 involves an inventive step** and these claims therefore meet the requirements of PCT Article 33(3).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/02660

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Upon entering into the regional, European proceedings, document D1 should be mentioned in the description and briefly discussed (EPC Rule 27(1b)).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The objections concerning a lack of clarity should be addressed in the context of future regional, European proceedings.

1. The description should be brought into line with the newly amended claims. This applies to all of the amendments carried out, and, accordingly, the description should be amended as follows:

- the wording of the new Claim 1 should replace the original wording at the relevant part of the description (page 1, lines 6-27);

- in Claims 2 and 3, the minimum number of carbon atoms in the claimed aralkyl groups has been corrected, but the error in question should also be corrected in the relevant part of the description (see page 4, lines 1, 24 and 26).

Attention is drawn to the fact that the requirements of EPC Art. 123(2) must be taken into account with all amendments.

2. As proposed by the applicant, the descriptive support for the new Claim 7 as per its wording on page 13 (see lines 5-10) should be added to the description, so as to make the description and the claim mutually consistent. The defined temperature and pressure ranges should be the same in the claim and the description.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REPLACED
ART 34

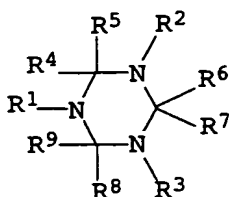
We claim

1. An oligomerization catalyst for olefins, obtainable from

5

- a) a chromium compound CrX_3 and the at least equimolar amount, based on the chromium compound CrX_3 , of a ligand L or from an existing chromium complex CrX_3L , in which the groups X are, independently of one another, abstractable counterions and L is a 1,3,5-triazacyclohexane of the formula I

10



15

I

where the groups R^1 to R^9 are, independently of one another: hydrogen or organosilicon or substituted or unsubstituted carboorganic groups having from 1 to 30 carbon atoms, where two geminal or vicinal radicals R^1 to R^9 may also be joined to form a five- or six-membered ring, and

20

25

- b) at least one activating additive.

2. An oligomerization catalyst as claimed in claim 1, obtainable using an activating additive comprising an unsubstituted or substituted five-membered aromatic N-heterocycle and at least one aluminum alkyl, some of whose alkyl groups may have been replaced by halogen and/or alkoxy.

30

3. An oligomerization catalyst as claimed in claim 1, obtainable using at least one activating additive.

35

4. An oligomerization catalyst as claimed in claim 1, obtainable using at least one boron compound and at least one aluminum alkyl, some of whose alkyl groups may have been replaced by halogen and/or alkoxy, as activating additive.

40

5. An oligomerization catalyst as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the groups R^1 , R^2 and R^3 in the 1,3,5-triazacyclohexane I are, independently of one another, unsubstituted or substituted C_1 - C_{12} -alkyl, C_6 - C_{15} -aryl or C_6 - C_8 -arylalkyl.

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)

6. An oligomerization catalyst as claimed in claim 5, wherein the groups R^1 , R^2 and R^3 in the 1,3,5-triazacyclohexane I are, independently of one another, substituted or unsubstituted C_1 - C_{12} -alkyl or C_6 - C_8 -arylalkyl.

5

7. An oligomerization catalyst as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the groups R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 and R^9 in the 1,3,5-triazacyclohexane I are, independently of one another, hydrogen or methyl.

10

8. A process for preparing oligomers having up to 30 carbon atoms by reaction of an olefin or a mixture of olefins at from 0 to 150°C and pressures of from 1 to 200 bar in the presence of an oligomerization catalyst as claimed in any of

15

9. An oligomer obtainable by a process as claimed in claim 8.

10. An oxo alcohol obtainable by conventional hydroformulation [sic] of the oligomers of claim 9.

20

11. [(1,3,5-Tris(2-n-propylheptyl)-1,3,5-triazacyclohexane)- $CrCl_3$].

- 25 12. [(1,3,5- A_3 -1,3,5-triazacyclohexane) $CrCl_3$] in which A is an alkyl which is alkyl-substituted in position 2.

30

35

40

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)